

HWR型人工地熱貯留層内のき裂閉塞制御に関する基礎的研究

著者	平野 伸夫
学位授与機関	Tohoku University
URL	http://hdl.handle.net/10097/55259

博士學位論文

論文題目 HWR型人工地熱貯留層内
のき裂開裂制御に関する
基礎的研究

提出者 東北大学大学院工学研究科
資源工学 専攻

学籍番号 7d150

氏名 平野伸夫

指 導 教 官	中 塚 勝 人 教 授
審 査 委 員 (○印は主査)	○中塚勝人教授 1 松木浩二 教授 2 林一夫 教授 3 橋田俊之助 教授 4 教授

備考(1) 外国人留学生は、国籍を記入すること。
(2) 履歴事項は、大学入学から年次にしたがって記入すること。
(3) 博士課程の修了年月日は、学位記授与式年月日を記入すること。

①

HWR型人工地熱貯留層内のき裂閉塞制御 に関する基礎的研究

資源工学専攻
7d150 平野伸夫

目次

第1章 緒論	1
1-1. 本研究の目的	1
1-2. 本論文の構成	8
第2章 スメクタイト類粘土の水熱合成および変質	9
2-1. 緒言	9
2-2. 水熱条件下におけるスメクタイト類粘土の合成	9
2-2-1. 実験方法	12
2-2-2. 実験結果	20
2-2-2-1. ヘクトライト	20
2-2-2-2. サポナイト	23
2-2-2-3. モンモリロナイト	26
2-2-3. 考察	29
2-3. アルカリ水熱条件下におけるトスダイトの変質	30
2-3-1. 実験方法	31
2-3-2. 実験結果	34
2-3-2-1. 磨砕による Li- トスダイトの非晶質化	34
2-3-2-2. 結晶質 Li- トスダイトの変質および再結晶	36
2-3-2-3. 非晶質 Li- トスダイトの変質および再結晶	39
2-3-2-4. 生成物の膨潤性および M.B. 吸着量	42
2-3-2-5. 中性および酸性溶液による Li- トスダイトの変質	45
2-3-3. 考察	48
2-4. 結言	50
第3章 水熱条件下における粘土鉱物の粘性測定	52
3-1. 緒言	52
3-2. 実験装置の構成	53
3-3. ブランクテストおよび常温での粘性測定	56

3-3-1. 実験方法	56
3-3-2. 実験結果	56
3-4. 泥水および粘土原料スラリーを用いた昇温時の粘性測定	62
3-4-1. 実験方法	62
3-4-2. 実験結果	63
3-4-2-1. 予備実験	63
3-4-2-1. ボーリング用泥水	66
3-4-2-2. ヘクトライト	69
3-4-2-3. トスダイト	73
3-5. 考察	74
3-6. 結言	75
第4章 流通式オートクレーブを用いた粘土鉱物による高温地下き裂閉塞の模擬実験	76
4-1. 緒言	76
4-2. 実験装置の構成	78
4-3. 実験方法	80
4-4. 実験結果	82
4-4-1. ヘクトライトによる閉塞実験	82
4-4-1-1. 圧力変動と閉塞挙動	82
4-4-1-2. 閉塞状態と閉塞維持時間	98
4-4-2. サポナイトによる閉塞実験	105
4-4-3. モンモリロナイトによる閉塞実験	109
4-4-4. トスダイトによる閉塞実験	113
4-5. 考察	115
4-6. 結言	120
第5章 結論	121
引用文献	124
謝辞	

第1章 緒論

1-1. 本研究の目的

エネルギーの安定供給やCO₂による地球温暖化対策などの環境保全対策としてサンシャイン計画などに見られるように、化石エネルギーに替わるエネルギーの確保が大きな問題となっている。地熱エネルギーはCO₂等を排出しないエネルギーとして期待されているもののひとつで、いわゆる、新エネルギー・代替エネルギーに位置づけられる。我が国の年間における地熱エネルギー源からの発電量は1995年の澄川、山川、柳津西川各発電所の稼働・開発による増産によって、それまでの31万KWから50万KWと大幅に増えたが、なお日本の年間電力供給量の0.2%程度と充分なものではない(森, 1980; 佐藤, 1995; 岡, 1995, Annual Energy Reviews, 1995, 高橋, 1995)。また、総合エネルギー調査会による長期エネルギー需給見通しでは、全電力エネルギーに占める地熱エネルギーからの発電電力の割合について、2010年度には0.6%の規模まで上昇するとされている(谷口, 1997)。

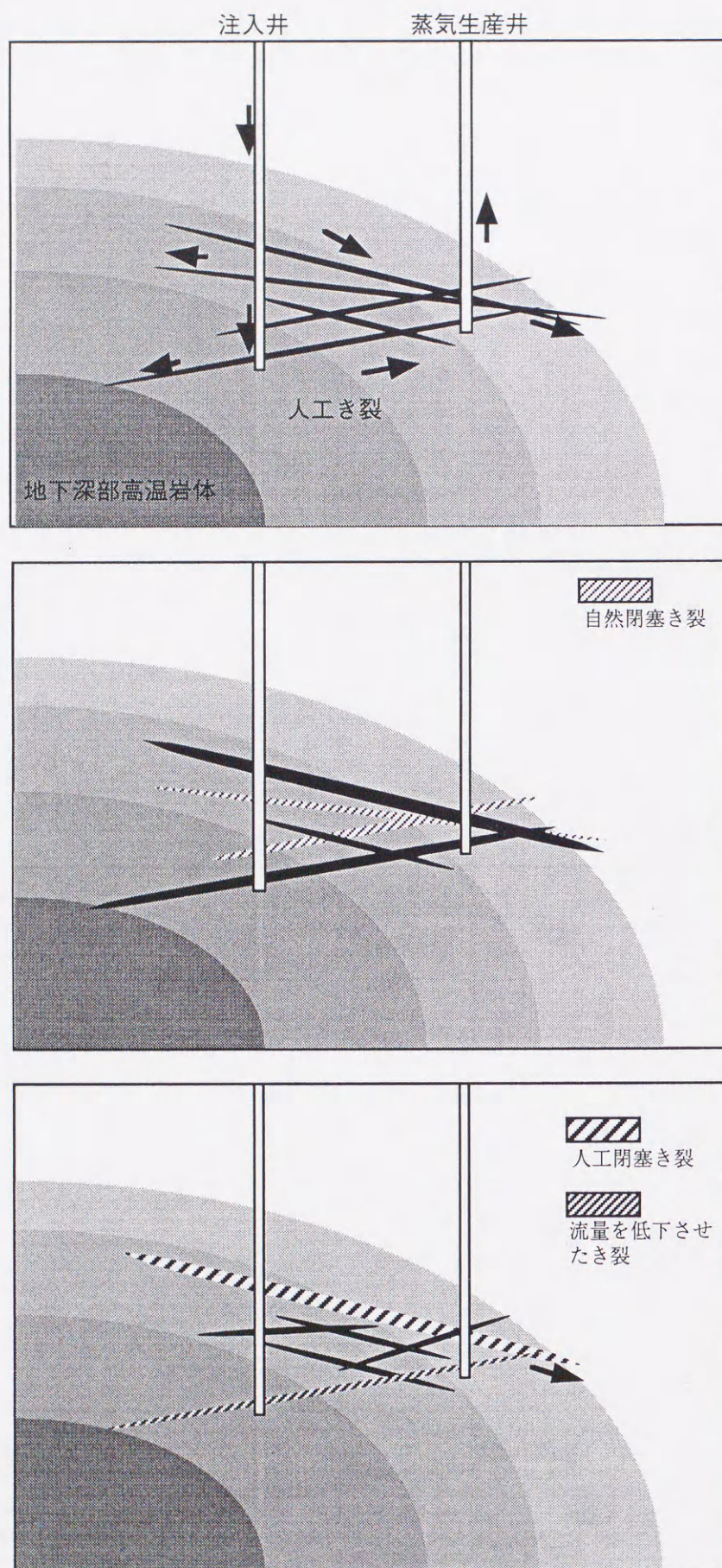
現在、地熱エネルギー抽出の方法として実用化されているのは、温泉・火山地帯に熱水や蒸気の形で存在する地熱エネルギーを、坑井より噴出させるもので、従来型地熱エネルギー開発と称されている。これは、地熱地帯の地下の自然き裂帯を見つけだし、と、その中に存在する熱水を利用するものであり(たとえばGrant *et.al.*, 1982)、蒸気卓越型、熱水卓越型等に分類されるが、このような特殊な条件を満たす貯留層は、その場所・規模とも限られてくる。これに対し、現在は次世代の地熱発電方法とされる高温岩体(Hot Dry Rock: HDR・Hot Water Rock: HWR)の開発技術が研究されている(小林, 1989; 阿部, 1991; Takahashi and Hashida, 1992)。HDR方式とは、アメリカのロスアラモス研究所より提案された、地下高温岩体中に水圧破碎により人工き裂を作成し貯留層として、注入井より水を注入し熱交換を行ったのち生産井より蒸気あるいは熱水を取り出す方法であり、天然貯留層や水脈には関係なく高温な地下深部を開発対象とできる。また、HWR方式とは、天然の貯留層が存在するが、坑井との連絡が悪く十分な生産量などが得られない場合に水圧破碎で人工き裂を作成し、坑井と貯留層との連絡を改善するなどして生産量を増加させる有効な方法であり、従来型地熱エネルギー開発にHDR発電の考え方を組み合わせたものである。しかし、現在のところ高い確度で熱エネルギー抽出をおこなう上ではいまだ問題点も多く、構想提案以来20年が経過した今日においても実用化に到

達していない。人工貯留層の設計法や評価法などの確立に関しては、フラクタル理論の岩石破壊力学への適用（たとえば高橋，1996），地殻応力計測，透水性評価などによる貯留層設計，評価における基礎的データ（たとえば，本郷ら，1997；林，1997），き裂の熱水通過による長期的な変化などの基礎研究（たとえば小島ら，1994，王ら，1996；Watanabe *et. al.*, 1995；Kimura *et. al.*, 1997）について大幅に前進している。

残る問題点としては，まず，貯留層内き裂に十分な熱交換を行うだけの特性を賦与できていないことや熱水生産時における制御や保守方法が確立されていないことが挙げられる。たとえば，地熱貯留層内に水を循環させて熱水の生産を続けると，熱水の通過するき裂の変化，すなわち，鉱物の溶解によるき裂の拡大や鉱物の沈積によるき裂の閉塞などが生じることがわかってきた（王ら，1995；山崎，1995）。このような事態が起こった場合，閉塞に関しては水圧破碎などによる方法で再度流路を作製し，拡大したき裂に関しては閉塞あるいは流量を低下させるような技術の開発が望まれる（図1-1）。また，熱水の生産を続けていくうちに岩体の温度が低下し，その部分での熱水生産がおこなえなくなった場合に，該当の流路を閉塞させてより深部あるいは高温部岩体の貯留層開発をおこなう必要がある（図1-2）。以上の閉塞に関しては永久的な閉塞が望ましい。これに対して，一時的に使用中のき裂を閉塞させたい場合も考えられる。たとえば，使用中のき裂のある岩体からの抽熱効率をより上昇させるために，既存のき裂の周囲に新たなき裂を作成する場合である。この場合は使用中のき裂を一時的に閉塞させたあとに注入水の圧力をあげて目的のき裂を生成させ，き裂の生成が完了した後に，閉塞させたき裂を再び流動状態にする必要がある。この方法に関しては，既存技術の応用は不可能であると考えられ，また適当な閉塞材もない。これらの概念に関して図1-3に示す。

また，エネルギー輸送媒体である注入水が一部しか回収されていないことも問題点として挙げられる。たとえば，肘折高温岩体試験場におけるHDR発電の実験では注入水が拡散し熱水回収率が10%程度という報告もあった（北野・堀，1995）。原因は注入井と生産井を連絡するき裂以外への注入水の拡散であったが，この場合には多坑井システムによってカバーし，熱水回収率を78%まで引き上げる方法をとった（新エネルギー・産業技術総合開発機構，1996）。しかし，図1-4に概念図を示すように，注入井と生産井を囲むように地下き裂を閉塞させ，熱水の通過しないようなバリアを作ることによっても多坑井システムと同様に熱水回収率を増加させることが可能であると考えられる。

本研究においては，以上に述べたような地熱貯留層内き裂の閉塞制御をおこなう手段



熱水の流動による
き裂の閉塞や拡大

拡大き裂の閉塞と
き裂の再作成

図1-1 き裂閉塞技術の概念図（その1）

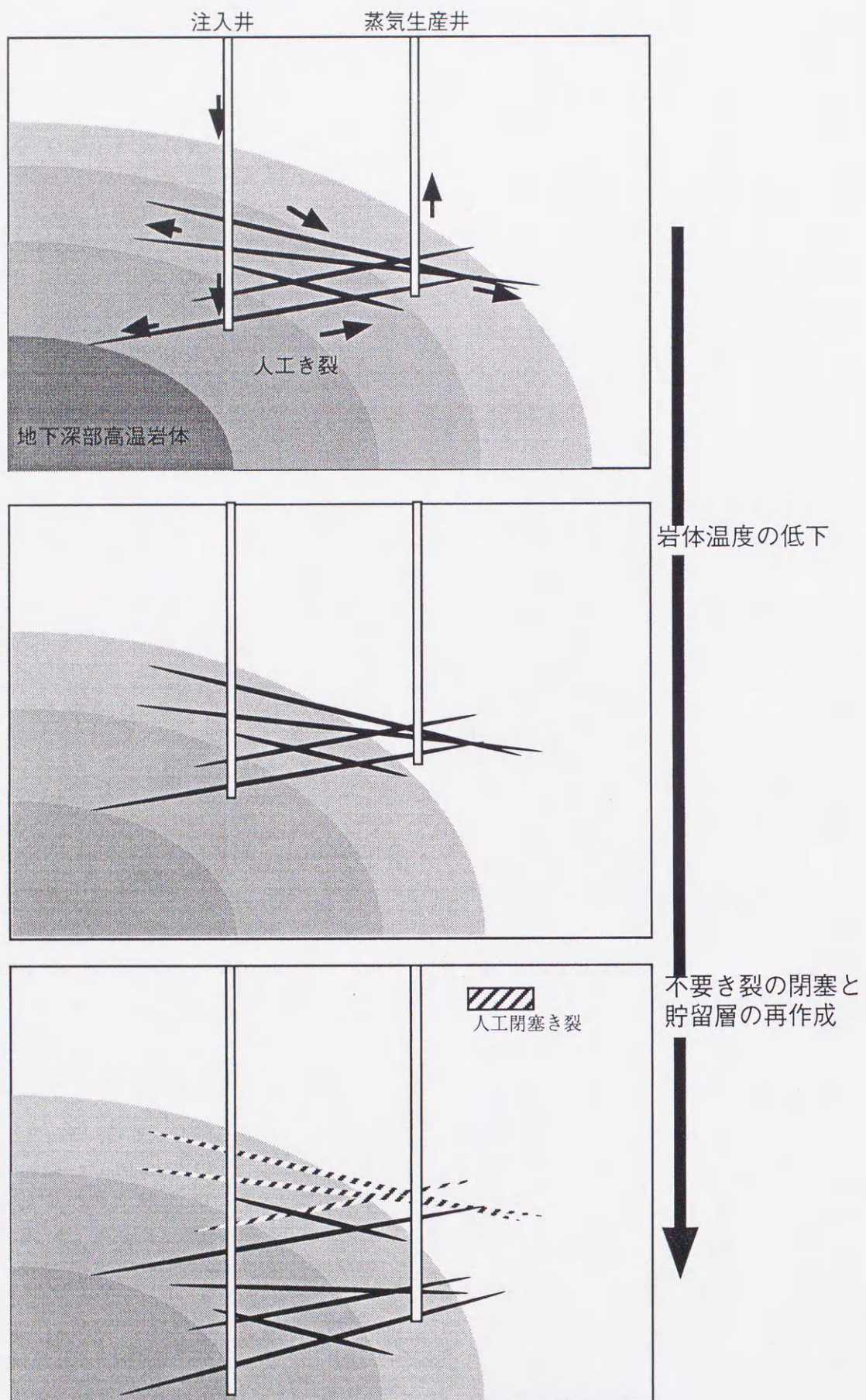
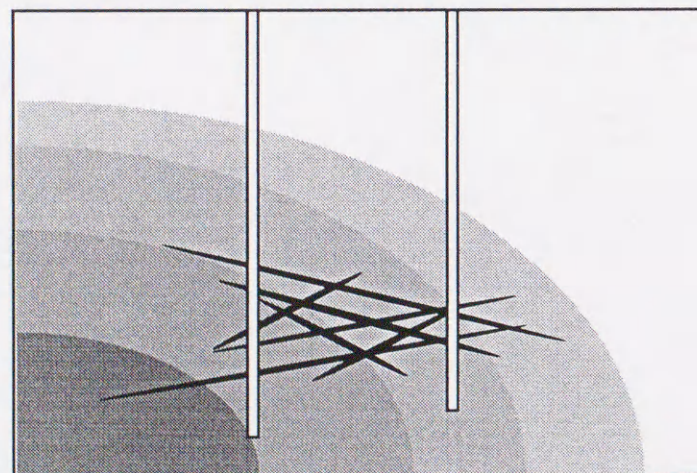
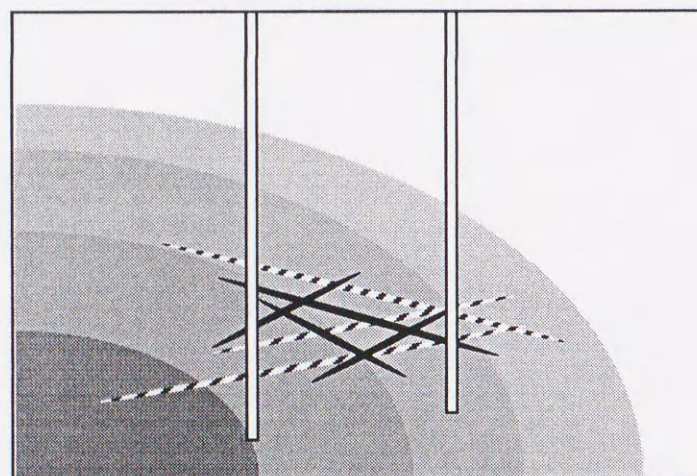
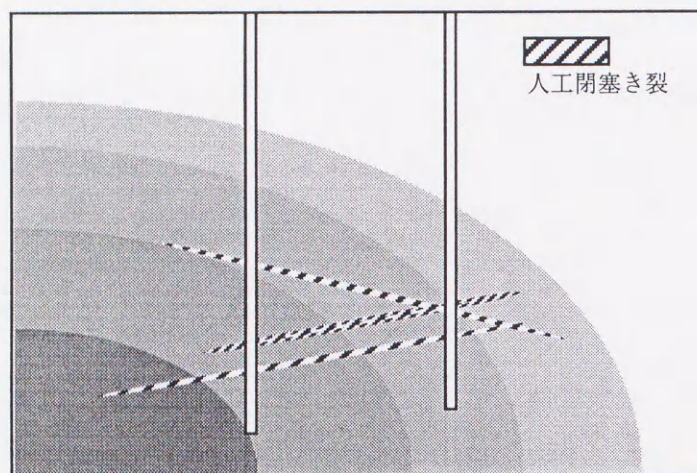
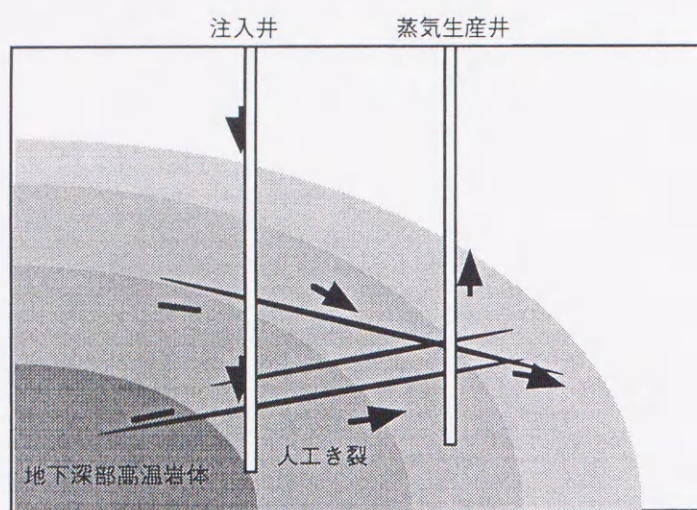


図1-2 き裂閉塞技術の概念図（その2）

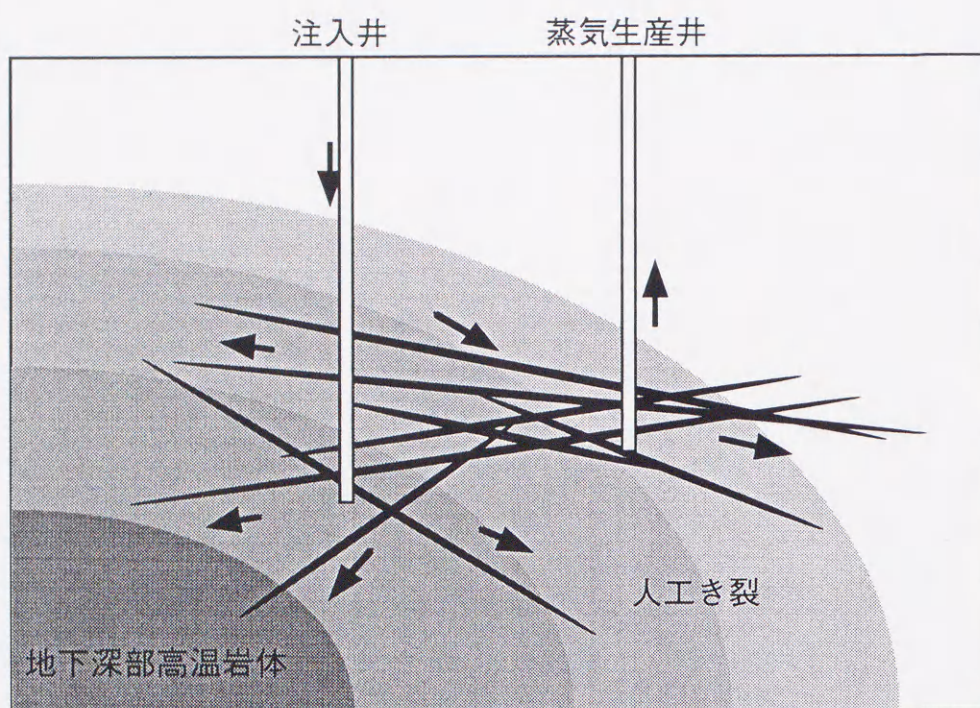


使用中のき裂の閉塞

新たなき裂の作成

閉塞き裂再流動化

図1-3 き裂閉塞技術の概念図（その3）



逸水に関係しているき裂の閉塞（閉塞材の流量、濃度などにより閉塞のコントロールをおこなう）

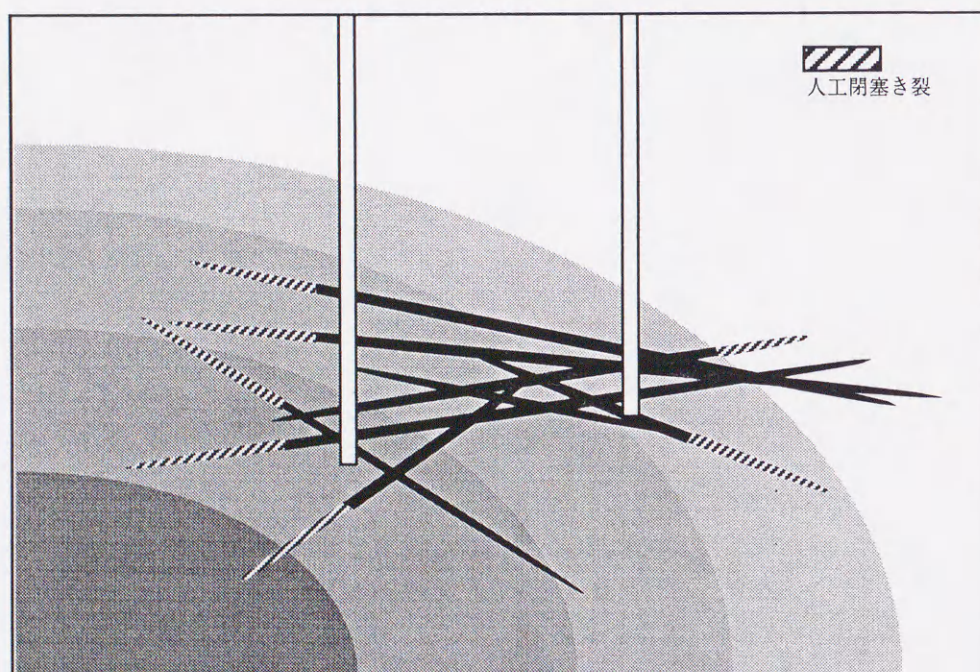


図1-4 き裂閉塞による逸水対策

として粘土鉱物を使用することを提案する。粘土鉱物は地圏中に普遍的に存在する鉱物であり、主に風化・続成・熱水変質作用によって生成し、また時間経過とともに変質する層状ケイ酸塩鉱物である。これら粘土鉱物は陶器・セラミックスなどの重要な原材料であること、また、地下ボーリングに用いる掘削用泥水としても利用されているため、その工業的な合成方法に関して様々な研究が行われてきた。このため、すでに多数の粘土鉱物が製品として合成されており、その方法も実験室内においてはほぼ確立されている。また、粘土の合成時には水による顕著な膨潤・ゲル化が生じる場合が多い。粘土鉱物の合成にはオートクレーブによる水熱条件下での合成が一般的であるが、これは、地熱貯留層内の温度・圧力にほぼ近似している。アメリカにおいて、高温岩体層にスラリーを圧入し生成物を取り出すパイロットプラントの運転などもなされており (The Gravity Pressure Vessel, 1990)、このことも併せて考えると、粘土原料を坑井より圧入すれば高温地下き裂内に粘土を生成させることが可能であり、その際のゲル化による閉塞とその後の変質などの粘土鉱物の機能性を利用することにより高温地下き裂の流動性制御技術を開発することが可能と考えられる。再流動が可能でないかと考えられる。

すでに述べたように、高温地下き裂の流動性制御要件としては、高温場におけるき裂の閉塞が可能なこと、および一定の条件を付加することにより再流動が可能となる新たな閉塞材の開発などが挙げられる。したがって、本研究はこれらの地下き裂の制御技術の基礎研究として、原料となる粘土鉱物の提案と合成条件を明らかにするとともに、これらの粘土鉱物の水熱条件下における粘性変化を解明することによりき裂閉塞メカニズムを検討した。さらに、高温地下貯留層を模擬した装置を新たに製作し、閉塞材の流動実験を行い、高温地下き裂の閉塞制御技術の可能性について検討した。

1-2. 本論文の構成

本論文は5章から構成されており、その概要は以下のとおりである。

第1章は緒論であり、本研究の目的について述べたものである。

第2章では粘土鉱物の合成および変質について検証した。合成粘土鉱物としては、合成が容易な3-八面体型スメクタイトに属するヘクトライトおよびサポナイト、また、合成が難しいとされる2-八面体型スメクタイトに属するモンモリロナイトを検討した。既存の粘土鉱物の変質に関しては、スメクタイト/緑泥石混合層構造をもつトスダイトを使用し、アルカリ水熱条件下での変質について検討した。これらの結果から閉塞に適した粘土鉱物、閉塞可能な温度などを推定した。

第3章では水熱条件下における粘性測定装置を試作し、粘土鉱物の合成過程や変質過程における粘性挙動の解明を試み、閉塞実験の際の挙動やメカニズム解明に必要な情報を得た。

第4章では高温地下き裂を実験室内で再現できる装置を試作し、第2章と第3章の結果をもとにして、実験室内において各粘土鉱物の合成や変質作用を用いた高温地下き裂の閉塞および閉塞維持、再流動に関する模擬実験をおこなった。

第5章は結論であり、本研究で得られた成果をまとめて述べる。

第2章 スメクタイト類粘土の水熱合成および変質

2-1. 緒言

粘土鉱物は代表的な層状ケイ酸塩鉱物のひとつであり、特にスメクタイトを主成分とする粘土をベントナイト、酸性白土と称している。両者は天然に産する状態ではスメクタイトおよびクリストバライト、オパール、ゼオライト、石英、長石、方解石などを含んでおり、これらは分離工程を経て古くから工業用粘土として利用されてきた。これら天然に産出する、あるいは工業的に合成されたスメクタイト類は、層電荷に由来するイオン交換能、インターカレーション、優れたレオロジー特性、粒子径の大きさに由来する可塑性などの特徴を持っている。このため吸着剤、陶器・セラミックス、ボーリング用泥水などとして幅広く利用されている（近藤,1981; 鳥居,1985; 鳥居,1993）。

これらの粘土を工業原材料として用いるためには、目的にあわせた天然粘土の選択や、合成粘土の開発が必要である。一方、高温地下き裂の閉塞剤として粘土鉱物を用いるためには、地熱環境下での粘土鉱物の合成と変質の挙動を把握することが必要であるが、これらについては従来研究がおこなわれていない。そこで、本章においてはバッチ式オートクレーブを用い、スメクタイト粘土鉱物の合成および天然粘土の水熱条件下における変質実験をおこない、これらの生成や変質の条件や挙動、鉱物学的な特徴について明らかにする。

2-2. 水熱条件下におけるスメクタイト類粘土の合成

スメクタイト類は、 SiO_4 四面体の頂点を共有してつながった2枚の四面体シートが残りの頂点を互いに内側に向けて八面体配位をとるイオンにより結合された2:1型ケイ酸塩層と、アルカリあるいはアルカリ土類イオンとそれに配位した水分子からなる層が互層した構造をもつ粘土鉱物である（図2-1）。スメクタイトはさらに2-八面体型スメクタイトと3-八面体型スメクタイトに大別することができる。これらは八面体層を構成するイオン種によっており、前者は八面体構造中に3価のアルミニウム、後者は2価のマグネシウムが存在することが多い。天然に産出するスメクタイトでは2-八面体型スメクタイトがより一般的で、3-八面体型スメクタイトの産出は比較的少ない。また、2-八面体型スメクタイトに比べて3-八面体型スメクタイトの方がより低温で生成可能であることが

知られている（鳥居, 1989）。

これらスメクタイトは粒子径が非常に小さいために分散によるゾルあるいはゲル特性を示す。また、ケイ酸塩層の同形置換量が少ないために層電荷も小さく、層間陽イオンとの結合が弱い。このために水その他の溶媒で膨潤し、コロイド溶液あるいはチクソトロピー性を持つゲルを形成する。吸着能やイオン交換能あるいは種々の有機化合物または無機化合物との層間化合物複合体を形成することが知られている。これらの性質によって、ファインケミカルあるいはファインセラミックスの分野などから注目されており、ボーリング用調泥剤、鋳物砂、石油精製、触媒、化粧品などに利用されている。また、高レベル放射性廃棄物の地層処分用の緩衝材料としての利用も研究されている（伊東, 1994; 佐藤, 1994; 古賀, 1993）。

本節で扱うスメクタイト類のうち、ヘクトライト（Hectorite）およびサポナイト（Saponite）は3-八面体型スメクタイトであり、モンモリロナイト（Montmorillonite）は2-八面体型スメクタイトである。前にも述べたように、3-八面体型スメクタイトは比較的低温・短時間で合成することができるが、特にヘクトライトはその特徴が際だっている。これらのスメクタイト類の理想化学組成を表 2-1 に示す。

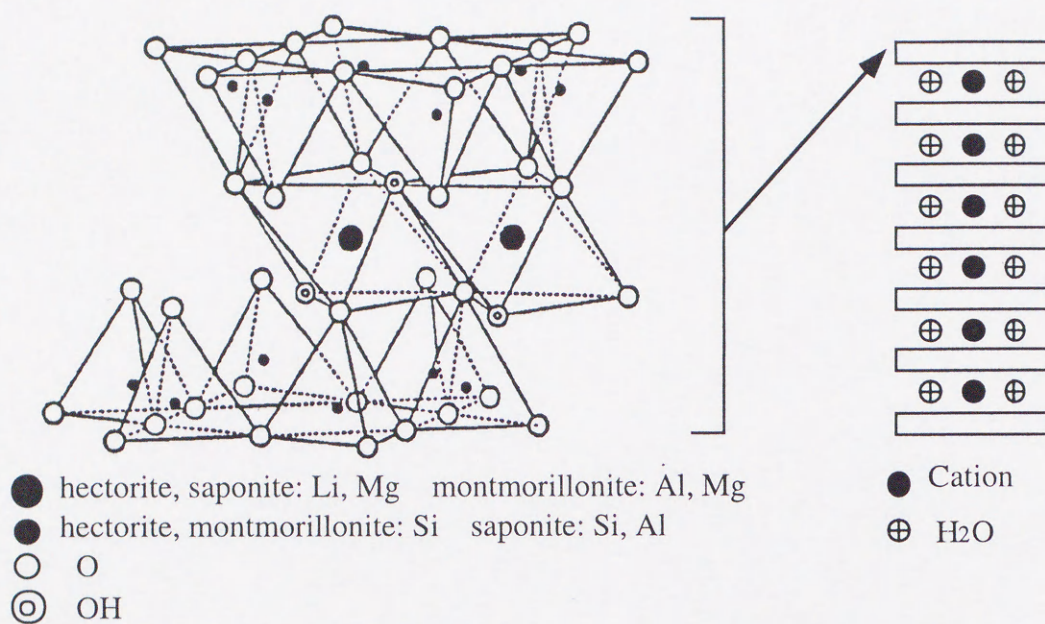


図2-1 スメクタイト類の基本構造

表2-1 各種スメクタイトの理想化学組成

鉱物名	理想化学組成式
2-八面体型スメクタイト モンモリロナイト montmorillonite	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
3-八面体型スメクタイト サポナイト saponite ヘクトライト hectorite	$\text{Na}_{0.33}\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.67}\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

2-2-1. 実験方法

各粘土鉱物の出発物質の作成方法は Torii and Iwasaki (1987) および 鳥居 (1989) の方法にしたがった。

基本となるヘクトライト出発物質の場合を述べる。まず、水ガラス（日東化学水ガラス3号）の水溶液を用意し、硫酸（和光純薬特級）により pH を 10~11 程度に調整する。この溶液に MgCl（和光純薬特級）を加えた混合液を用意した。この混合液は Si/Mg 比がヘクトライトの理想組成となるように調製する。この混合液を、 $(\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+})$ と当量の NaOH 溶液中に攪拌しながら滴下する共沈法によって Si-Mg 均質沈殿物を生成させた。このようにしてできた Si-Mg 均質沈殿物をブッフナー漏斗を用いて蒸留水により濾液が中性を示すまで濾過洗浄した。これは沈殿物の生成時に生じる余分な塩を除去するためである。この洗浄した沈殿物に所定の LiOH および NaOH（それぞれ和光純薬特級）をヘクトライト理想化学組成に合わせて添加し、さらに純水を加えて濃度（ヘクトライト固相相当分/水重量比）を 2% に調整し、ヘクトライト原料スラリーとした。

サポナイト、モンモリロナイトの出発物質を作成する場合もヘクトライトの場合と同様な方法によった。すなわち、サポナイトの場合は Si/Mg 比を変化させた Si-Mg 均質沈殿物を生成させ、LiOH の代わりに $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ （和光純薬特級）を加える。また、モンモリロナイトの場合には、MgCl の代わりに Al_2Cl_3 （和光純薬特級）を用いて Si-Al 均質沈殿物を生成させ、LiOH の代わりに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を加える。各試薬は両者ともにそれぞれの鉱物の理想化学組成となるように添加する。

この作成した出発スラリーを内容量 20cm³ のマイクロオートクレーブに充填率が 50% になるように充填した。スラリーを充填したオートクレーブをオーブンを用いて回転攪拌を行いながら 100-300℃ の温度範囲で加熱し 2 時間から 10 時間の水熱反応を行った。実験に使用したマイクロオートクレーブおよびオーブンを図 2-2 に示す。反応後はオーブンより取り出し、ただちに冷却ファンを用いて室温まで冷却して、反応物を取り出した。取り出した反応生成物は遠心分離機によって洗浄分離し、固相部のみを取り出して乾燥しないようにサンプル管内に密封した。

これらのフローチャート図 2-3, 4, 5 に、また作成したそれぞれの粘土鉱物の原料スラリーの組成を表 2-2 に示す。

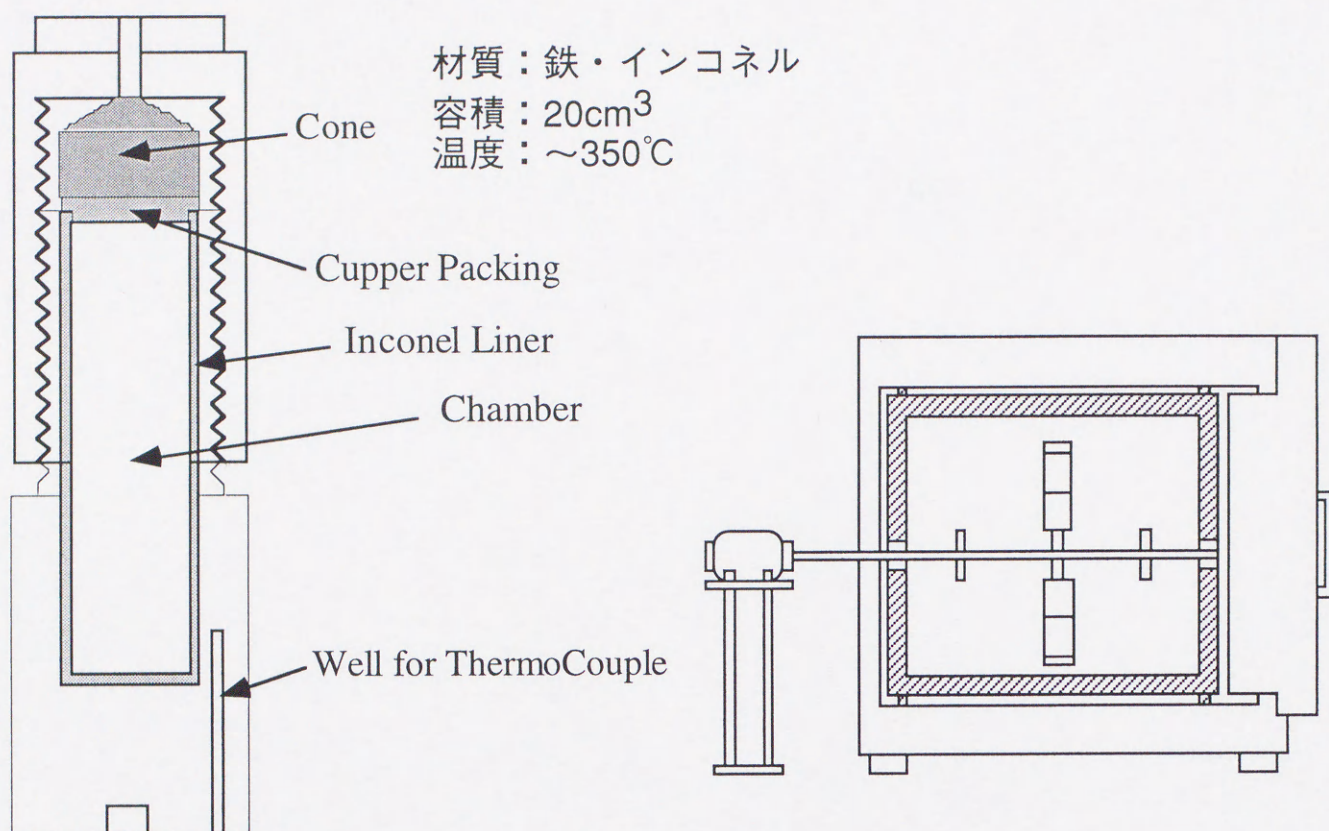


図2-2 実験に使用したオートクレーブ及びオーブン

表2-2 各種粘土鉱物出発スラリーの組成

	hectorite	saponite	montmorillonite
SiO ₂	44.59 wt%	40.46 wt%	48.92 wt%
MgO	22.48	23.57	2.91
Li ₂ O	1.05	3.48	18.85
Na ₂ O	3.08	2.58	2.85
K ₂ O	0.09	0.05	0.06
Numbers of ions on the basis of 11(O)*			
Si	3.837	3.568	3.891
Mg	2.883	3.098	0.345
Li	0.363	0.362	1.767
Na	0.514	0.441	0.440
K	0.010	0.006	0.006

* associated with O₁₀(OH)₂

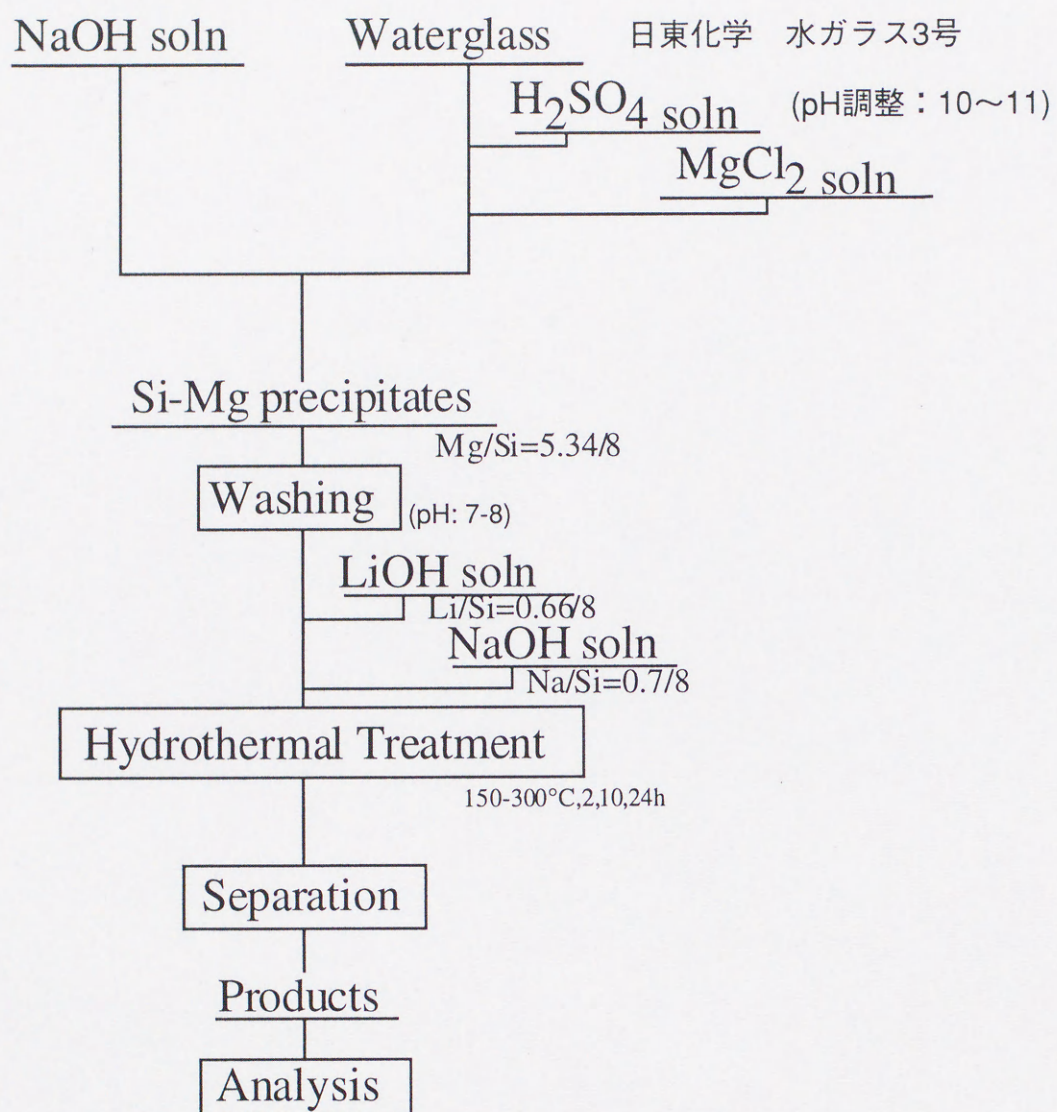


図2-3 ヘクトライト合成のフローチャート

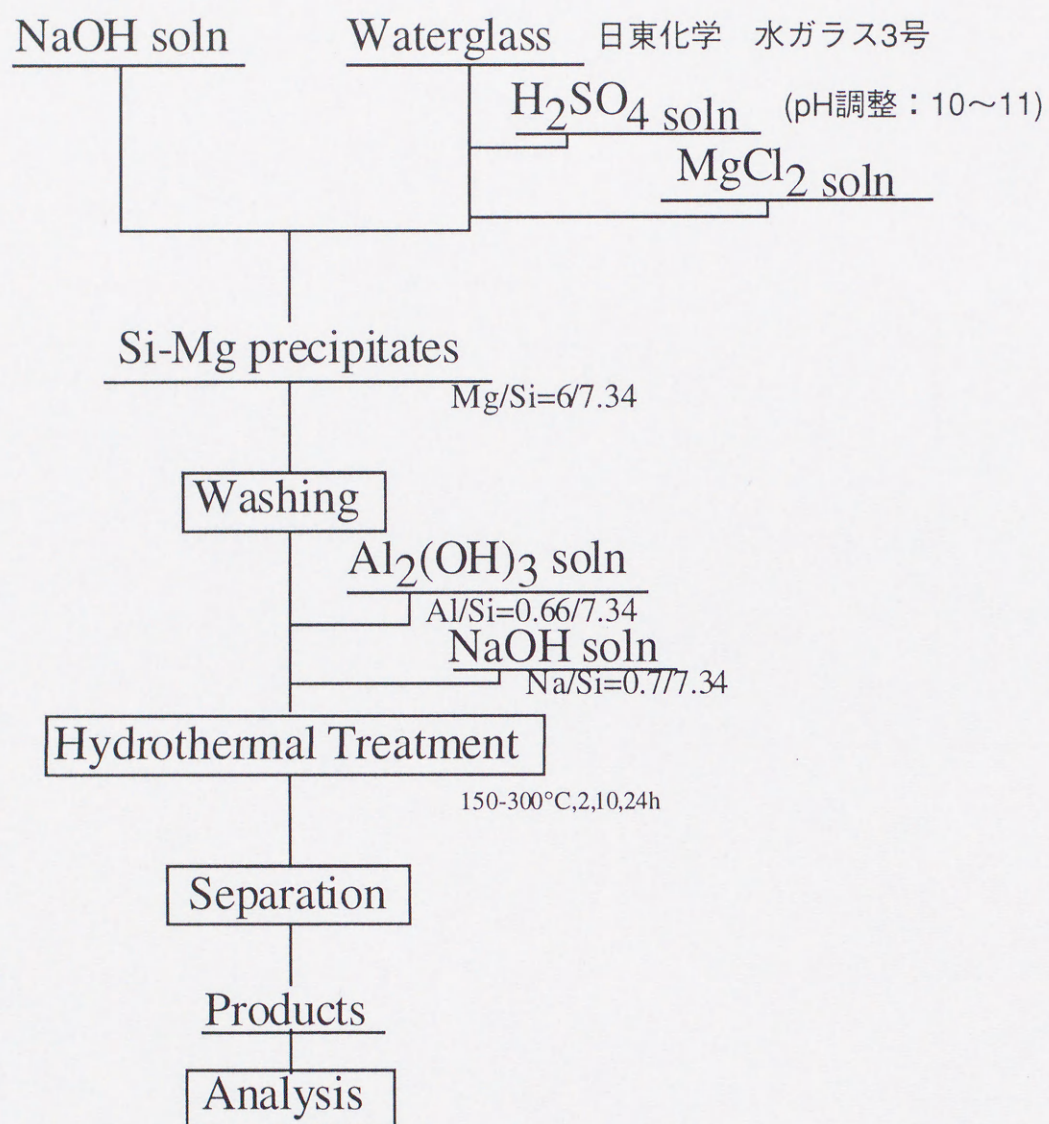


図2-4 サボナイト合成のフローチャート

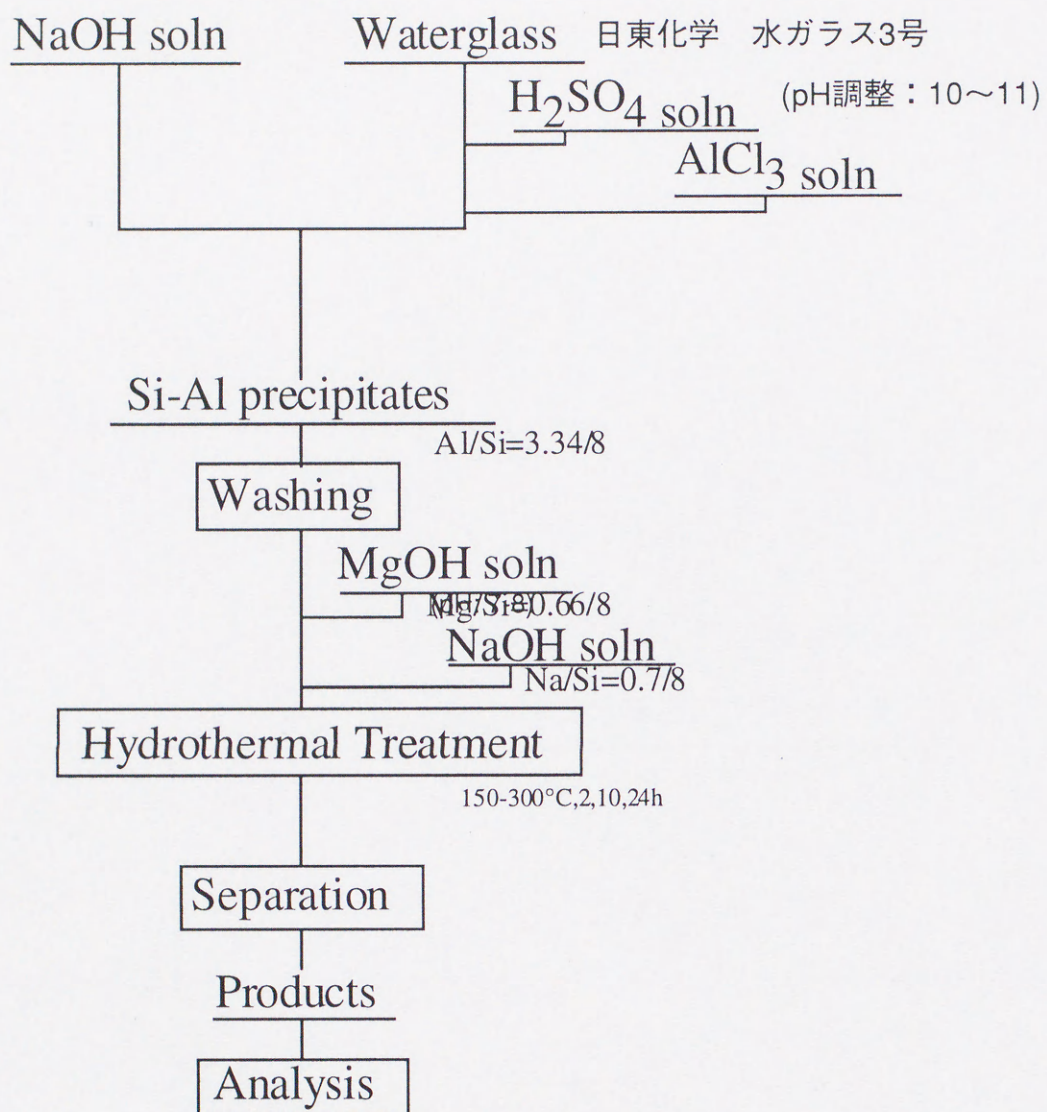


図2-5 モンモリロナイト合成のフローチャート

このようにして得られた生成物は、定方位法によるX線回折(X-ray powder diffraction, XRD)と、メチレンブルー吸着量(Methyleneblue absorption capacity, MBC)測定により調べた。

定方位法による観察とは、通常のXRD観察が不定方位法(ランダムな方向を示す結晶粉末からのX線回折を行う方法)に対して、層状ケイ酸塩の薄板状結晶粉末を層面がほぼ平行になるようにスライドガラス上に沈着させて得られる、配向試料からのX線回折を行う観察方法である。この定方位法では層面による回折、すなわち底面反射が明瞭に記録されるので、層面に垂直な方向の原子配列に関する情報、つまり粘土鉱物の混合層構造などの判定に必要なデータを得やすい。実験方法は、取り出した生成物を蒸留水を用いて適当な濃度に薄め、これを超音波洗浄機を用いて十分に分散させて懸濁液とした。この懸濁液の数滴をスポイトでとり、スライドガラス上に滴下して室温で静置後に乾燥させた。この得られた定方位試料を、理学電気RAD-RC装置により調べた。

メチレンブルー吸着量(MBC)は、スメクタイト類の評価指標になる。スメクタイトの層間イオンは層電荷が小さいために、他のイオンを含む溶液と混合した場合には、溶液中のイオンとの間で交換が起こる。メチレンブルー吸着量は、この性質を利用したものであり、交換イオンとしてメチレンブルーを使用する。図2-6に示すように、メチレンブルーは水溶液中で1価の陽イオンとなり、ヘクトライトとのイオン交換反応によって、有機-ヘクトライト複合体を生成する。メチレンブルー吸着量(meq/100g)はイオン交換される粘土の単位質量(100g)あたりの、交換イオンのミリグラム当量(meq)で示される。測定方法は日本ベントナイト工業会標準試験方法JBAS-107-91によるピロリン酸ナトリウム法に従って行った。測定試料は105-110℃で十分に乾燥した後、デシケータ中で放冷した。0.250g(±0.001g)を正確に秤量し、2%ピロリン酸ナトリウム水溶液25mlを含むフラスコ中に加えた後に超音波分散器に10分間かけ、十分に分散させた。次に予想される消費量の約80%の0.01mol/lメチレンブルー水溶液を加え、2分間攪拌した。この溶液をこまごめピペットを用いて一滴濾紙上に滴下し、濃いブルーのスポットの周囲に明る

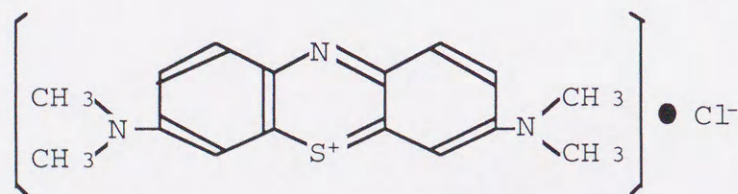


図2-6 メチレンブルーの構造

いブルーのハローが観察されなければ、メチレンブルー溶液を 1ml 加え、30 秒間攪拌した後、再び濾紙上に 1 滴滴下する。この操作を繰り返していき、濃いブルーのスポットの周囲に明るいブルーのハローが観察されたならば、さらに 2 分間攪拌し、再び 1 滴滴下した。このときにハローが消失したならば、メチレンブルー溶液を加える操作を繰り返し、2 分間の攪拌後にもハローが存在するならば滴定の終点とした。これら一連の操作を図 2-7 に示す。そして滴定に用いたメチレンブルー水溶液の消費量から、次式を用いて吸着量を計算した。

$$\text{メチレンブルー吸着量 (MBC, meq/100g)} = 0.01 \times b \times (100 / a)$$

a: 測定試料の重量 (g) b: メチレンブルー水溶液消費量 (ml)

このようにして測定した吸着量はスメクタイトなどの 2:1 型膨張性粘土鉱物の場合、ほぼ層電荷に相当しており、スメクタイトの生成量にも対応していると考えられる。

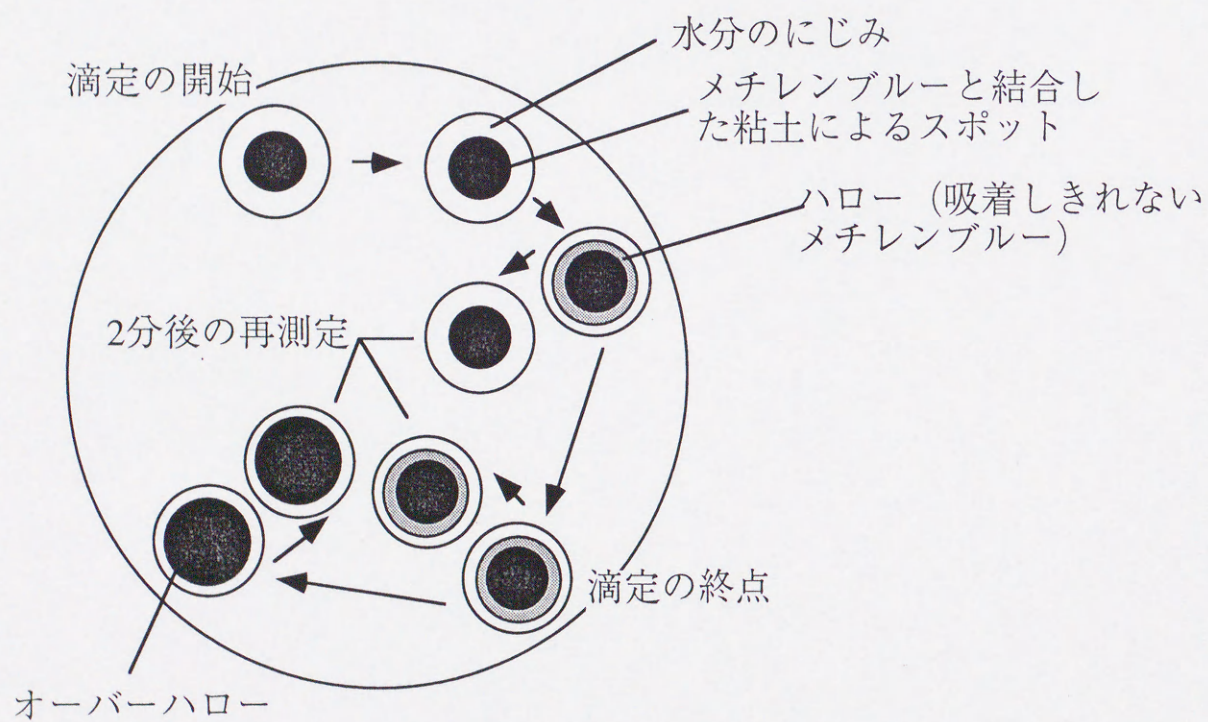
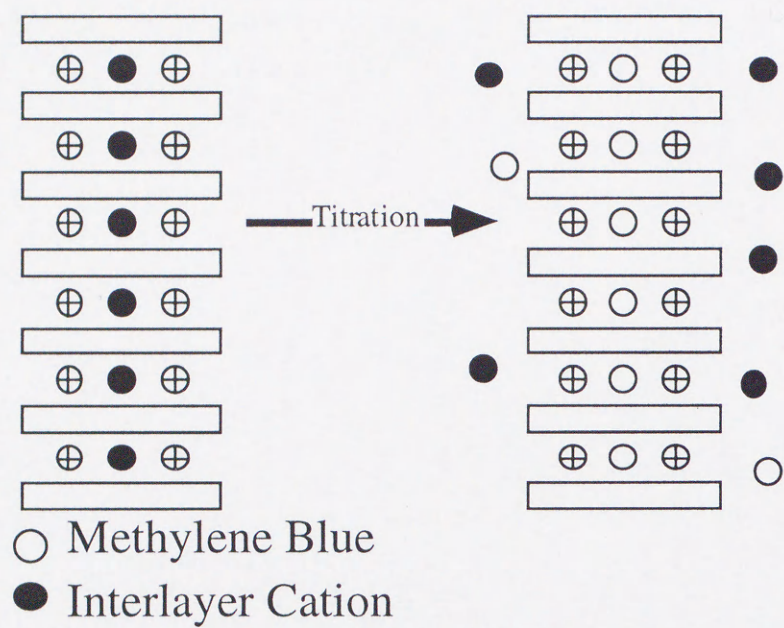


図2-7 JBAS-107-91によるMBC測定法

2-2-2. 実験結果

2-2-2-1. ヘクトライト

図 2-8 に反応温度が 150・200・250・300℃, 反応時間 2・10・24 時間の反応で得られたヘクトライト生成物の XRD パターンを示す. 反応時間が 2 時間の場合に, 反応温度 150℃で約 13 Å 付近にブロードな回折ピークが出現し, ヘクトライトの結晶化がはじまっていた. この回折ピークは温度の上昇とともに次第にシャープになりヘクトライトの結晶化が進むことがわかった. 反応時間が 10 時間, 24 時間の場合にも 2 時間の場合と同様の变化を示すが, 反応時間 2 時間の場合と比較して同一の反応温度において回折ピークを比較すると結晶化は進んだ状態となっていた.

図 2-9 にこれらの生成物の MBC 測定結果を示す. これによると, 結晶化が始まる 150℃において MBC は反応時間 2 時間の生成物の場合で約 35meq/100g, 反応時間 24 時間の生成物の場合においても 48meq/100g である. しかし, 反応温度 200℃になると反応時間 2 時間の生成物で 101meq/100g, 反応時間 24 時間の生成物で 110meq/100g と天然に産出するヘクトライトの MBC 値 (Hisama, 1984; Torii, 1987) を越えた. さらに反応温度が高く 250℃から 300℃になると, 反応温度 150℃から 200℃の場合の変化ほどではないものの MBC はさらに増加した.

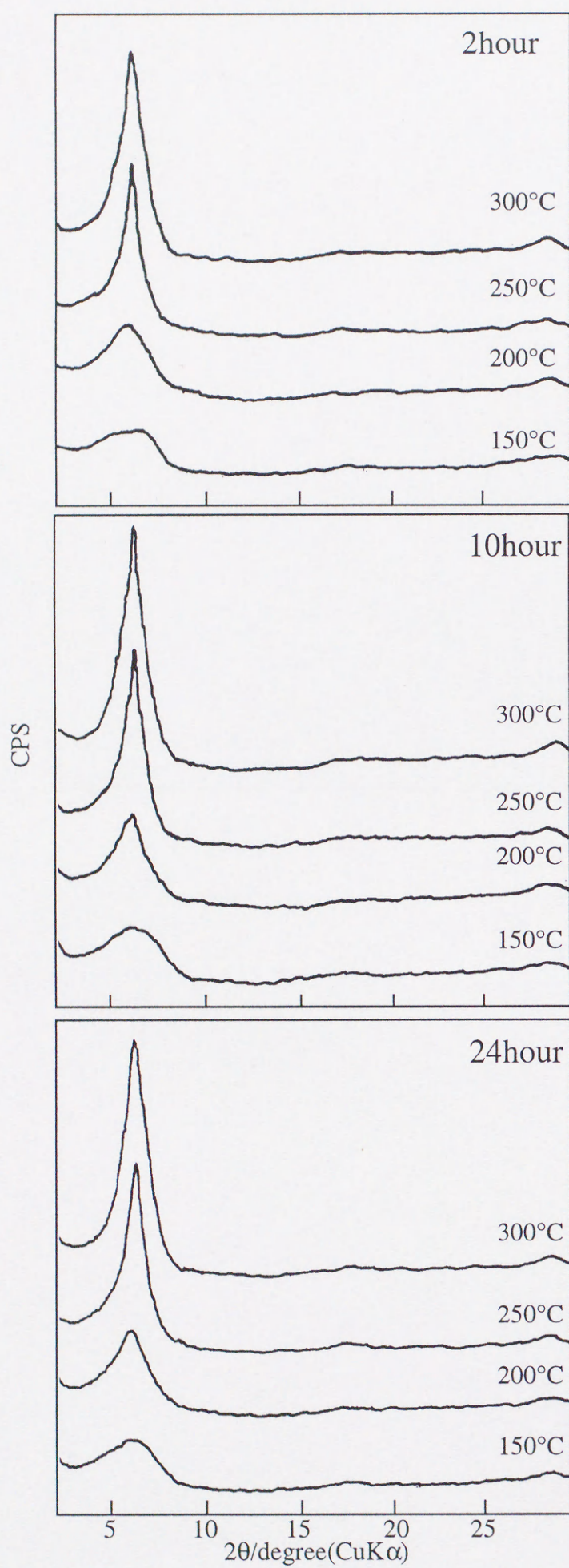


図2-8 各反応温度・時間によるヘクトライトのXRDプロファイル
(反応温度150～300℃，反応時間2～24時間)

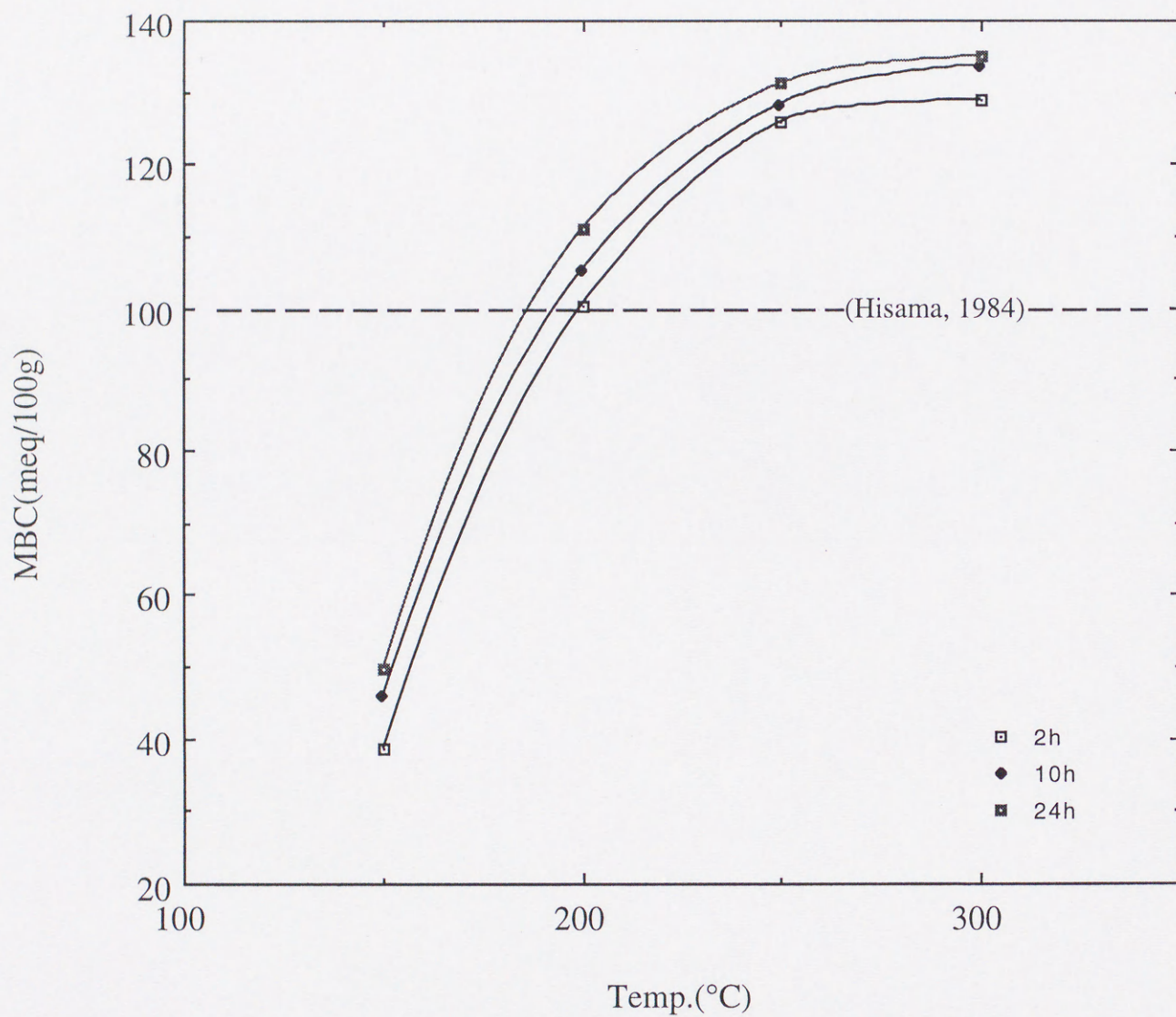


図2-9 各反応温度・時間による合成ヘクトライトヘクトライトMBC
(破線はHisamaによる天然ヘクトライトMBC)

2-2-2-2. サポナイト

図 2-10 に反応温度が 150・200・250・300℃, 反応時間 2・10・24 時間の反応で得られたサポナイト生成物の XRD パターンを示す. 反応時間が 2 時間の場合に, 反応温度 150℃で約 17 Å から 12 Å 付近にかけてブロードな回折ピークが出現した. このブロードな回折ピークは温度の上昇とともに次第にシャープになりモンモリロナイトの結晶化が進むことがわかった. しかし, ヘクトライトの場合ほどは結晶化が進行しない. 反応時間が 10 時間, 24 時間の場合にも 2 時間の場合と同様の変化を示すが, 反応時間 2 時間の場合と比較して同一の反応温度において回折ピークを比較すると結晶化は進んだ状態となっていた. しかし, 反応時間が増大した場合においても 150℃, 200℃ではあまり結晶化が進まなかった.

図 2-11 にサポナイト生成物の MBC 測定結果を示す. これによると, 結晶化が始まると考えられる 150℃において, MBC は反応時間 2 時間の生成物の場合で約 10meq/100g であった. 反応時間が 10 時間と 24 時間の生成物の場合においてもそれぞれ 20meq/100g, 22meq/100g であり結晶化は進んでいないと考えられる. 反応温度 200℃では, 反応時間 2 時間の生成物で 28meq/100g, 反応時間 10 時間の生成物で 36meq/100g, 反応時間 24 時間の生成物で 49meq/100g と反応時間が長くなるにつれて結晶化は進んだ. 反応温度 250℃の場合には, 反応時間 2 時間の生成物で 35meq/100g, 反応時間 10 時間の生成物で 54meq/100g, 反応時間 24 時間の生成物で 80meq/100g と反応時間が長くなるにつれて結晶化は進んでおり, 反応温度 200℃の場合と比較して, 反応時間による結晶化の程度が大きい. 反応温度 300℃の場合には, 反応時間 2 時間の生成物が 38meq/100g であり, 反応温度 250℃の場合と大差がないが, 反応時間 10 時間の生成物で 68meq/100g, 反応時間 24 時間の生成物で 96meq/100g と反応時間が長くなるにつれて結晶化は進んだ. 特に反応時間 24 時間, 反応温度 300℃では天然に産出するサポナイトの MBC 値を越えた. これらの結果はヘクトライトと比較して結晶化の進行が遅い事を示しており, 特に反応温度 200℃以下では長時間の反応においてもそれ以上の反応温度ほど結晶化が進まないことを示している.

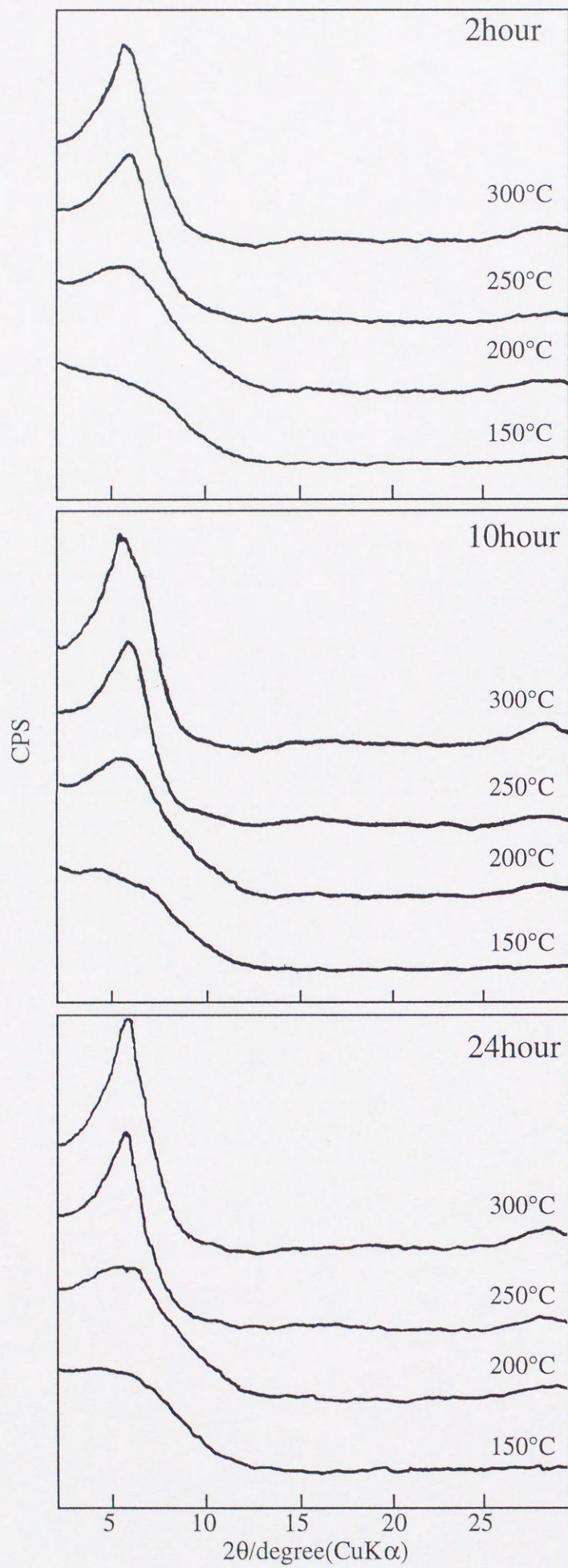


図2-10 各反応温度・時間によるサポナイトの
XRDプロファイル
(反応温度150～300℃，反応時間2～24時間)

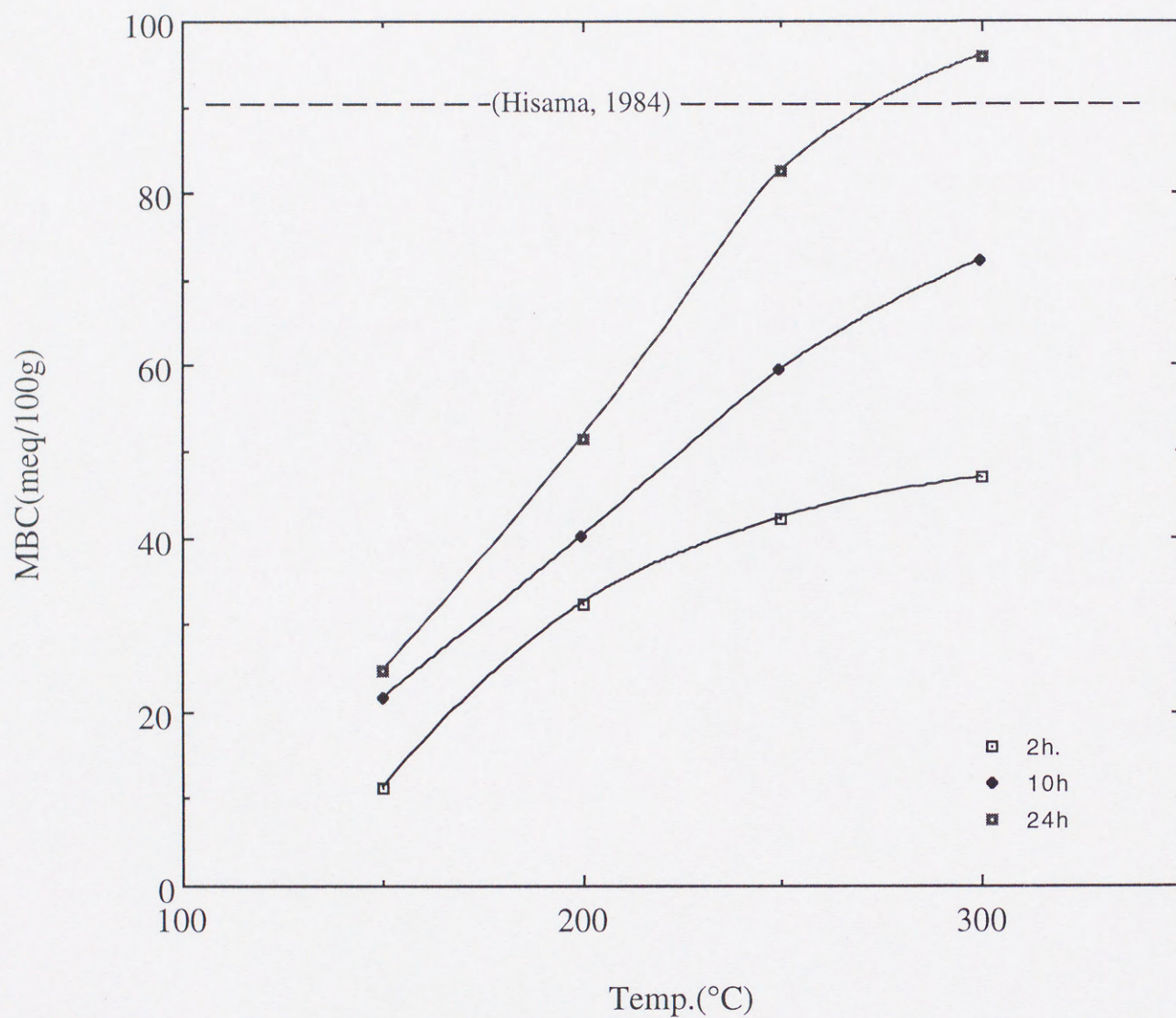


図2-11 各反応温度・時間による合成サポナイトMBC
(破線はHisamaによる天然サポナイトMBC)

2-2-2-3. モンモリロナイト

図 2-12 に反応温度が 150・200・250・300℃, 反応時間 2・10・24 時間の反応で得られたモンモリロナイト生成物の XRD パターンを示す. 反応時間が 2 時間の場合にはほとんど結晶化が進まなかった. 反応温度 200℃で約 10 Å 付近にブロードな回折ピークが出現するが, 反応温度 250℃・300℃においても, 結晶化は進むもののブロードない回折ピークのままである. 反応時間 10 時間の場合においても反応温度 200℃以上で回折ピークが出現し, 反応温度 250℃・300℃において結晶化が進行する. 反応時間 24 時間の場合には反応温度 150℃で 10 Å 付近にブロードなピークが出現し, 反応温度が高くなるにしたがって回折ピークがシャープになり結晶化が進行する.

図 2-13 にモンモリロナイト生成物の MBC 測定結果を示す. これによると, 反応時間 2 時間の場合には反応温度 150℃・250℃では MBC を示さない. 反応温度 250℃で 8meq/100g, 反応温度 300℃で 10meq/100g であった. 反応時間 10 時間の場合には反応温度 150℃では MBC を示さないが, 反応温度 200℃で 10meq/100g, 反応温度 250℃で 18meq/100g, 反応温度 300℃で 35meq/100g であった. 反応時間 24 時間の場合には, 反応温度 150℃では MBC を示さず, 反応温度 200℃で 21meq/100g, 250℃で 37meq/100g, 300℃で, 58meq/100g であった.

これらの結果はヘクトライト・サポナイトの場合と比較して, 極端に反応が進まないことを示している. 特に反応温度 150℃ではどの反応時間においても結晶化が進行せず, 反応時間 10 時間以上の場合でないと, 200℃でも結晶化が進行しないことが判った.

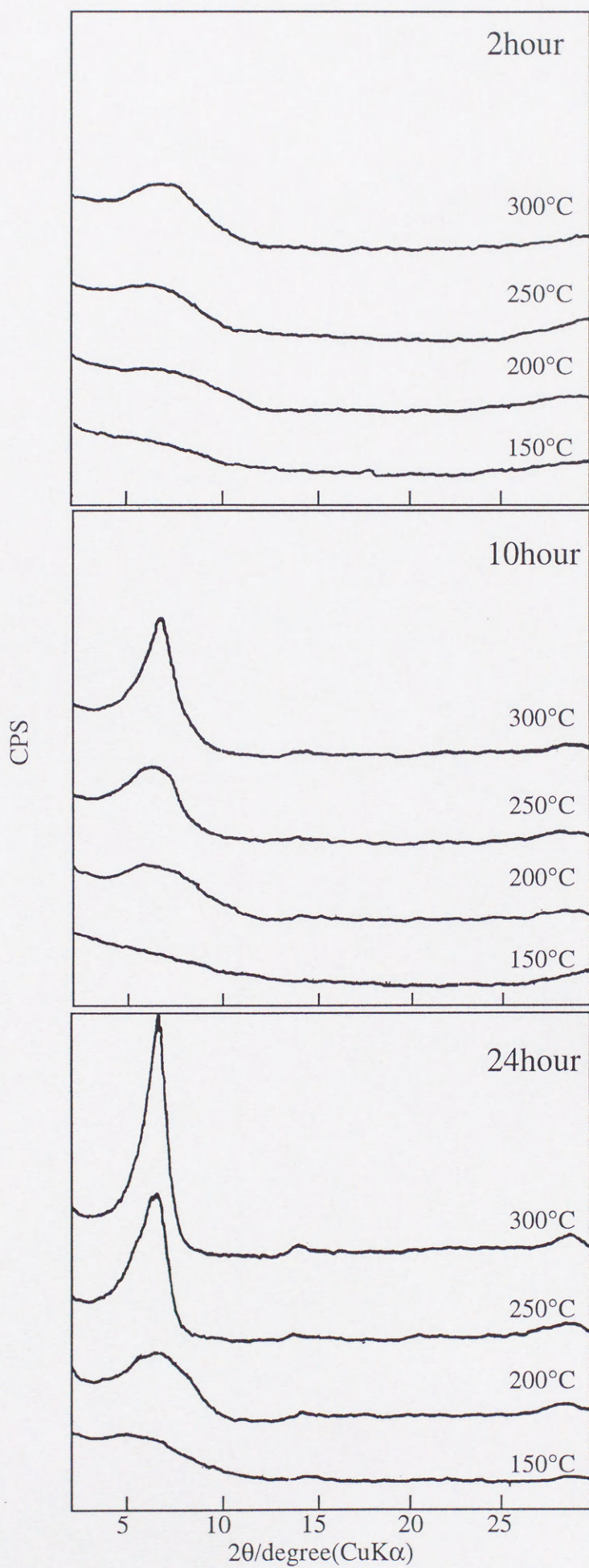


図2-12 各反応温度・時間によるモンモリロナイトのXRDプロファイル
(反応温度150～300℃，反応時間2～24時間)

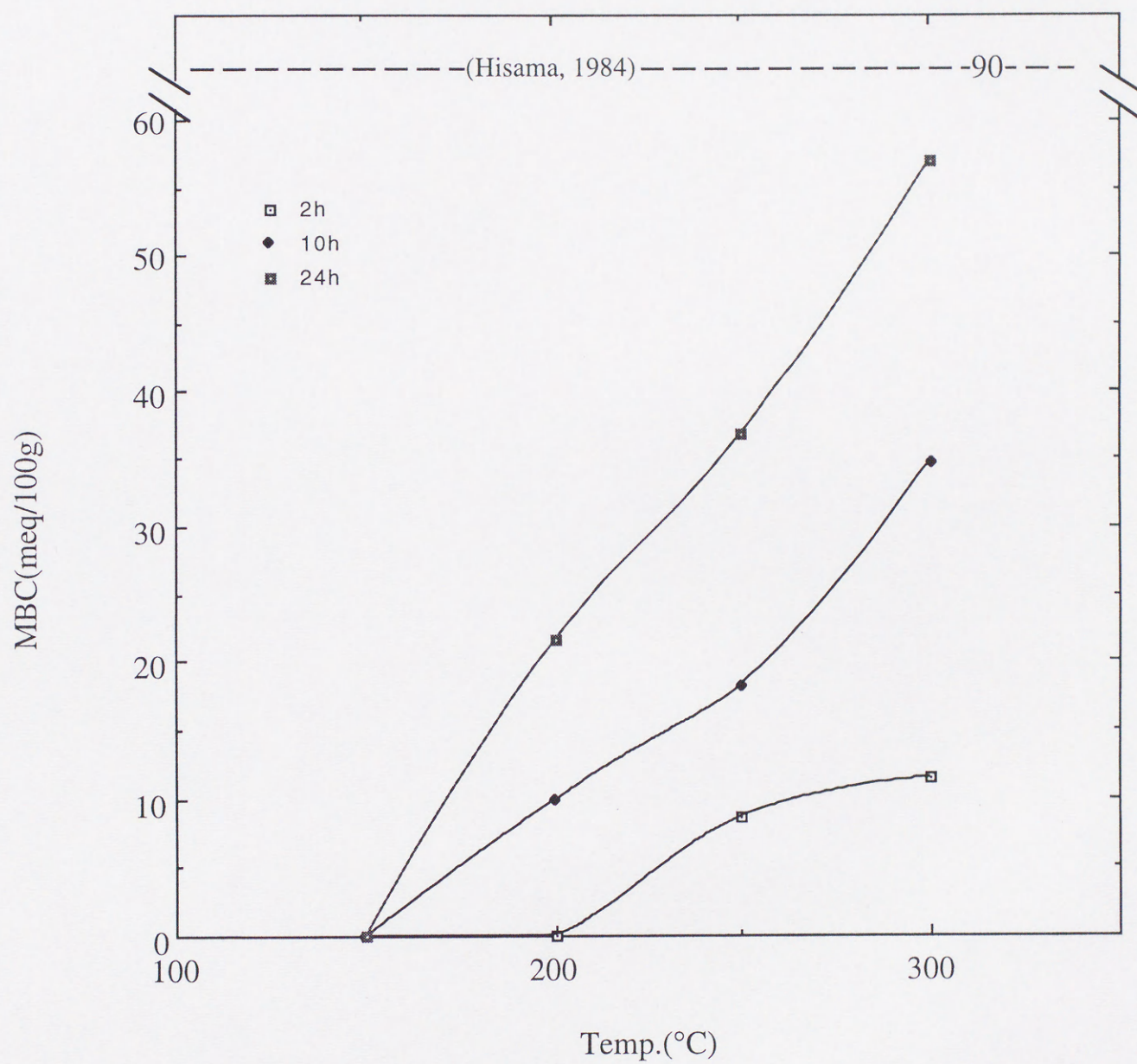


図2-13 各反応温度・時間による合成モンモリロナイトMBC
(破線はHisamaによる天然モンモリロナイトMBC)

2-2-3. 考察

まず、どの反応生成物においても XRD による回折ピークはブロードなものからシャープなものへ移行していくことがわかる。これは粘土鉱物の結晶度が低い状態から高い状態への変化を示している。MBC 観察結果によると、MBC の増加は XRD 観察結果と対応していた。また、これらの結果を総合すると、ヘクトライトは非常に生成しやすい鉱物だといえる。ヘクトライトの MBC と他のスメクタイト鉱物であるモンモリロナイト、サポナイトの MBC とを比較すると、モンモリロナイト、サポナイトの場合は 24 時間・300℃ 程度の反応条件で天然粘土に近い MBC を示すのに対し、ヘクトライトの場合は 2 時間・200℃ で天然粘土より高い MBC を示す。また、モンモリロナイト、サポナイトはヘクトライトと同条件の反応において、MBC が $1/2$ から $1/3$ 程度であった。これらの事実は 2-八面体型スメクタイトに比べて 3-八面体型スメクタイトのほうがより生成しやすく、その中でもヘクトライトは特によりマイルドな条件において結晶化が始まることを示している。

2-3. アルカリ水熱条件下におけるトスダイトの変質

主に風化や熱水変質作用によって生成し、頁岩や泥岩の主要構成物となっている天然に産する粘土鉱物では、純粋な粘土鉱物の単体（前節で合成実験をおこなったヘクトライト、サポナイト、モンモリロナイトが相当する）の他に混合層粘土鉱物と呼ばれる中間種鉱物が数多く産出する。この混合層粘土鉱物は規則型混合層粘土鉱物と不規則型混合層粘土鉱物に大別される。規則型混合層粘土鉱物は、2種以上の異なった粘土鉱物の単位構造層が層面に垂直な方向に一定の周期を持って積層した粘土鉱物のことである。一方、不規則型混合層粘土鉱物は、異種粘土鉱物の単位構造層の積層が周期的ではなく、不規則に積み重なっているものである。天然に産出する混合層鉱物の例としては、はイライト/スメクタイト型や緑泥石/スメクタイト型の混合層粘土鉱物が認められている。これらの混合層粘土鉱物をより高機能の鉱物に改質、あるいは単体の粘土鉱物に再結晶させることは資源の有効利用の点からも重要であると考えられる。

一方、鉱物に磨砕や粉碎操作を行うことにより鉱物の形態や反応性に変化が生じる。これは一般的にメカノケミカル効果と呼ばれ、粒子の変形や破壊に伴う表面積の増加、あるいは結晶構造の変化や格子欠陥の増加に起因して反応性が向上する。また、粘土鉱物の場合には、この操作によって層状の周期的な結晶構造が破壊され、容易に非晶質構造に変化する（Takahashi, 1959; Kodama *et al.*, 1989; Sugiyama *et al.*, 1993）。反応性の向上に関しては、たとえば滑石、カオリナイト、ギブサイトをコーディエライト組成に混合したものを焼結した場合、粉碎した混合物では粉碎しない混合物と比較して低温度でコーディエライトが生成する（Filio *et al.*, 1993）。同様に MgO-SiO_2 、 PbTiO_3 、 ZnTiO_3 、 BaTiO_3 等に関しても焼結温度が低下する報告がある（齋藤, 1996）。粘土鉱物については、通常の状態では非常に安定で反応性に乏しいとされている滑石を磨砕処理し活性化させることによって、水熱条件下で結晶構造の類似したセピオライト、ペリゴスタイトを合成する試みがなされており、これまでにカオリナイトやスメクタイトが得られている（坂本ら, 1996）。

そこで、緑泥石/スメクタイトの1:1規則型混合層粘土鉱物の一種であるLi-トスダイトを用い、これを磨砕し非晶質化したうえで主にアルカリ水熱条件下での原料粘土鉱物の変質について検討し、前節で示した粘土鉱物の代替物として使用可能かどうかを考察する。

2-3-1. 実験方法

一般的なトスダイトは図2-14の模式図に示すような2八面体型緑泥石とスメクタイトの1:1の規則型混合層鉱物である(白水,1988)。本実験では、愛媛県砥部町の六郎鉱床産の陶石中に含まれるトスダイトを使用した。東(1990)によれば、この陶石にはトスダイトおよび不純物として少量の雲母/スメクタイト規則型混合層および石英を含んでいる。XRDを用いた標準添加法による半定量分析の結果、雲母/スメクタイト規則型混合層および石英の含有量(wt%)はそれぞれ、5.5%、12%であった。また、本実験に使用したトスダイトはLiを特徴的に含むLi-トスダイトであり、東(1990)により緑泥石成分はクッケアイト組成に近く(組成式： $[\text{Al}_{1.88}\text{Fe}^{3+}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{Li}_{0.65}\text{K}_{0.33}\text{Na}_{0.07}(\text{NH}_4)_{0.06}](\text{OH})_6 \cdot \text{Al}_{2.00}(\text{Si}_{3.10}\text{Al}_{0.90})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、またスメクタイト成分はバイデライト組成に近い(組成式： $[\text{Al}_{0.12}\text{Mg}_{0.01}\text{K}_{0.01}(\text{NH}_4)_{0.01}]\text{Al}_{2.00}(\text{Si}_{3.60}\text{Al}_{0.40})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$)ことが明らかにされており、この化学分析結果を表2-3に示す。

出発試料の作成では、陶石を60meshのステンレス製ふるいを通すまで鉄製乳鉢を用いて粉碎した後、陶石から石英を除去しLi-トスダイトを単体分離するためにビーカーを使った水ひを行った。水ひ時間は、stokesの式を用いて10 μm 以上の粒子が5cm沈降する時間を求め静置時間を10分とした。静置後はビーカー内のうわづみを5cm分取り出

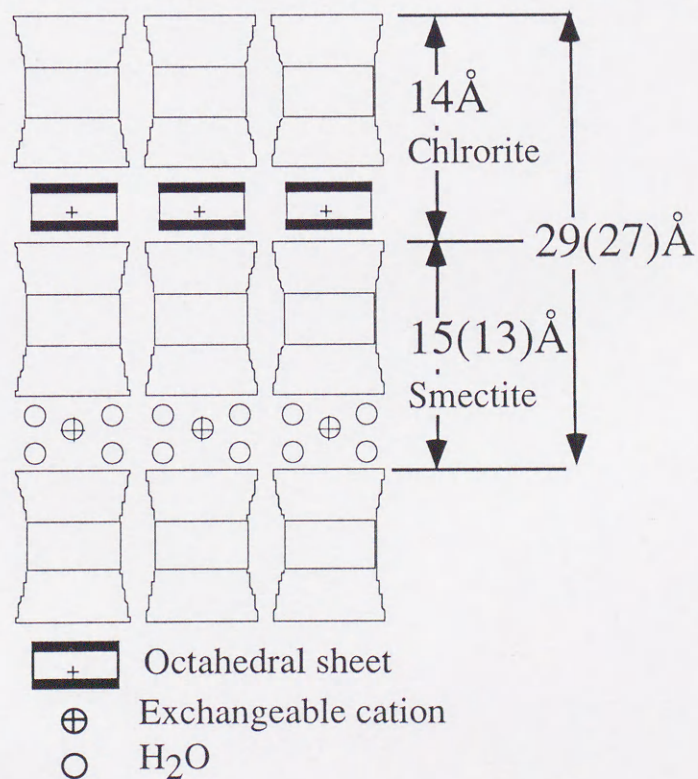


図2-14 トスダイトの基本構造

表2-3 実験に使用したトスダイトの化学組成 (東, 1990)

	Chemical Composition*		Numbers of Ions**
SiO ₂	46.55(wt%)	Si	6.700
TiO ₂	0.02	Ti	0.003
Al ₂ O ₃	36.14	Al	7.296
Fe ₂ O ₃	0.38	Fe ³⁺	0.040
MgO	0.23	Mg	0.024
CaO	0.02	Ca	—
Li ₂ O	0.84	Li	0.651
Na ₂ O	0.20	Na	0.071
K ₂ O	1.93	K	0.344
(NH ₄) ₂ O	0.28	NH ₄	0.069
H ₂ O ⁺	10.47		
H ₂ O ⁻	3.35		
Total	100.41		

* containing mica/smectite(12.0%) and Quartz(5.5%).

** on the basis of O₂₀(OH)₁₀

し、遠心分離によってLi-トスダイトを分離した。この分離したLi-トスダイトをめのう製自動乳鉢（石川式攪拌搗潰機 AGA）を用いて1, 3, 5, 10, 20, 30, 60 分間の磨砕を行い、30分間磨砕を行った試料について磨砕操作を行わない試料とあわせて非晶質および結晶質の2種類の出発試料とした。

反応には図2-15に示す内容積100dm³のテフロン製マイクロオートクレーブを用いた。用意した出発試料0.3gを0.05, 0.1, 0.3, 0.5mol/dm³のNaOH溶液50dm³および0.1mol/dm³のNaCl, Mg(OH)₂, Al₂(OH)₃を用いて、反応温度150, 200, 250℃, 反応時間2時間の条件により水熱処理を行った。水熱処理後は直ちに室温まで冷却し、遠心分離によって反応物を得た。

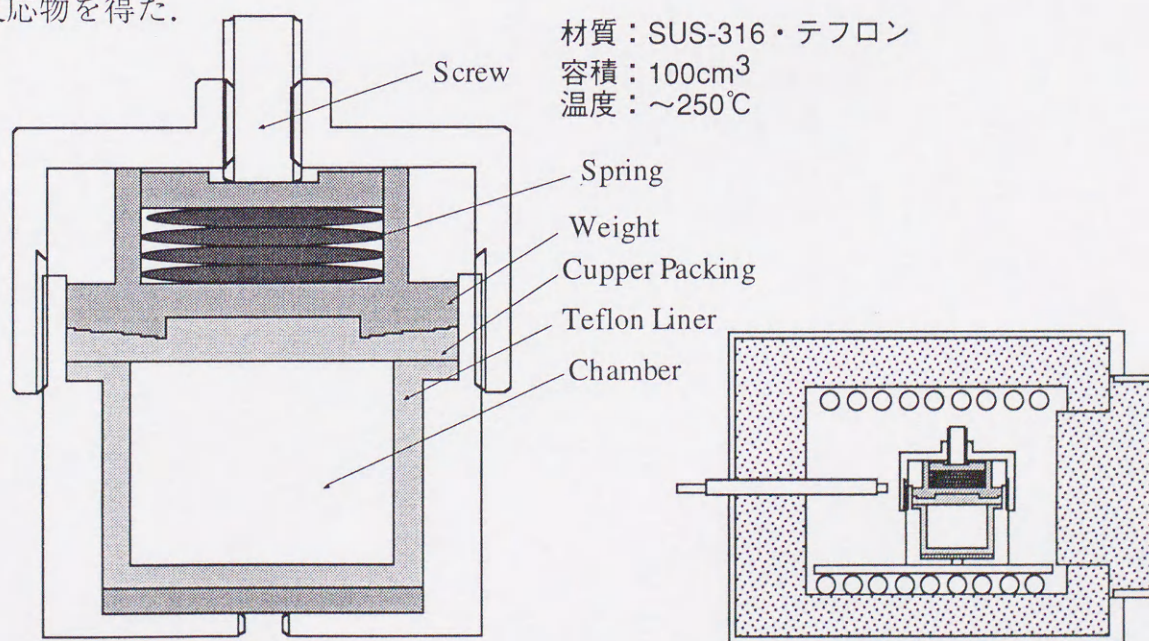


図2-15 実験に使用したオートクレーブ及びオーブン

作成した出発試料および反応物は定方位試料を作成し、硫酸/水混合液の硫酸濃度による飽和水蒸気圧の違いを利用した一定相対湿度下におけるX線粉末回折(野呂,1981), 走査型電子顕微鏡(HITACHI S4100 加速電圧5kV, 以下SEM), MBCによる観察をおこなった。エチレングリコール処理(以下E.G.処理)による層間距離の変化については、定方位試料に5%エチレングリコール水溶液を噴霧し、半乾きの状態でXRD観察をおこなった。以上の実験のフローチャートを図2-16を示す。

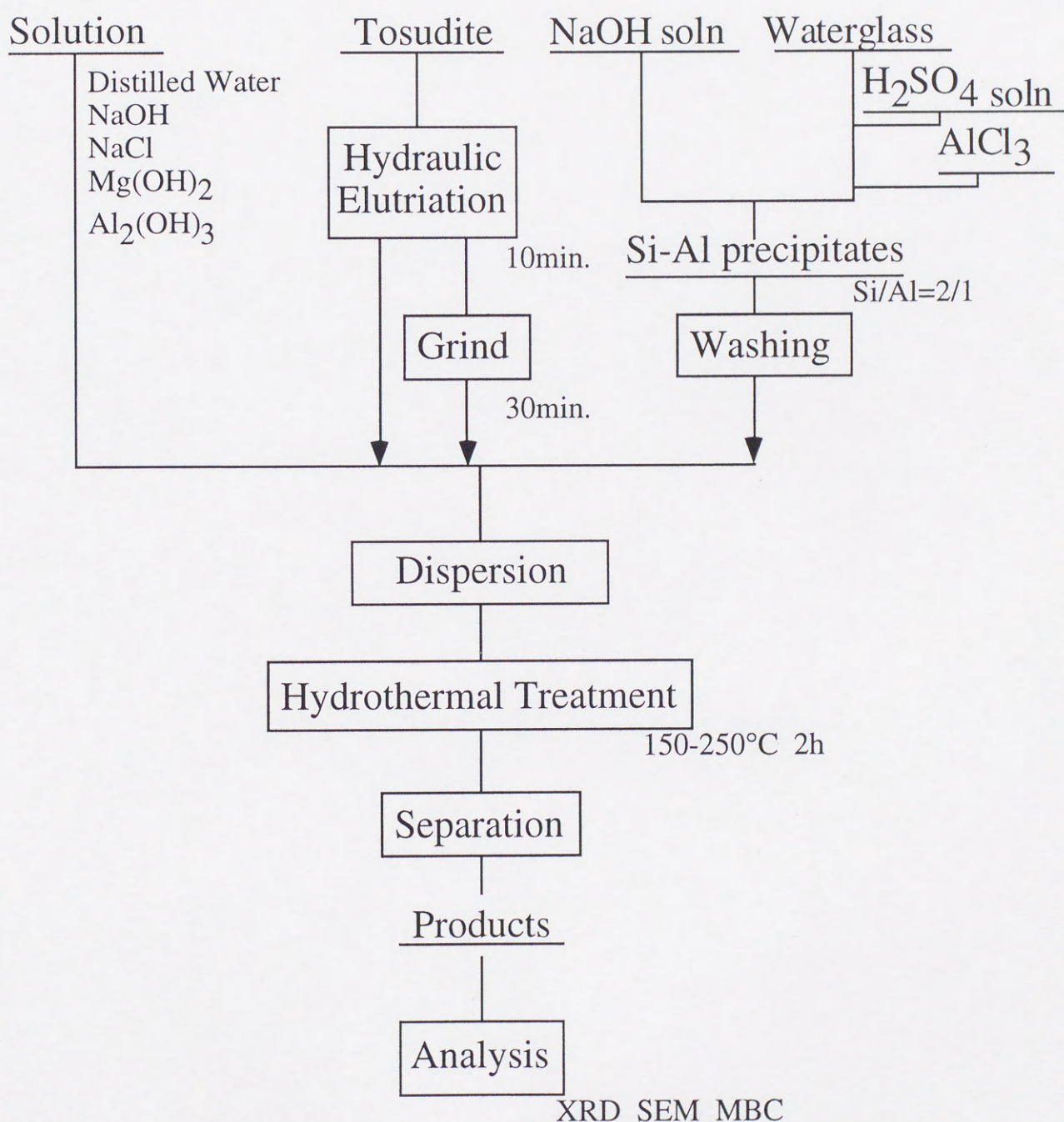


図2-16 トスダイト変質実験のフローチャート

2-3-2. 実験結果

2-3-2-1. 磨砕による Li- トスダイトの非晶質化

図2-17は磨砕時間の異なる Li- トスダイトの XRD パターンの変化である。磨砕前の出発試料には Li- トスダイト、石英および微量の雲母／スメクタイト規則型混合層鉱物 (S/M) のピークが観察される。特に Li- トスダイトは (001) 面 (約 27.6 Å) とその2次反射である (002) 面 (約 13.4 Å) のピークをはじめとした高次反射が観察される。磨砕時間が長くなるにしたがってこれらの高次反射は次第に不明瞭になり層状構造が破壊されていくことを示している。磨砕時間が30分以降では Li- トスダイトおよび S/M のピークは観察されず、石英をのぞいてほぼ完全な非晶質状態となった。

図2-18に磨砕前後の試料の SEM 観察像を示すが、これによっても磨砕前の試料には層状構造が観察できるのに対し、30分磨砕後には層状構造が破壊され観察できないことがわかる。また、MBCについては磨砕前の結晶質状態では約 39.5 meq/100g のイオン交換容量を示すが、30分磨砕後の非晶質状態では全く MBC を示さなかった。このことから、層状構造が完全に破壊されたと考えられる。

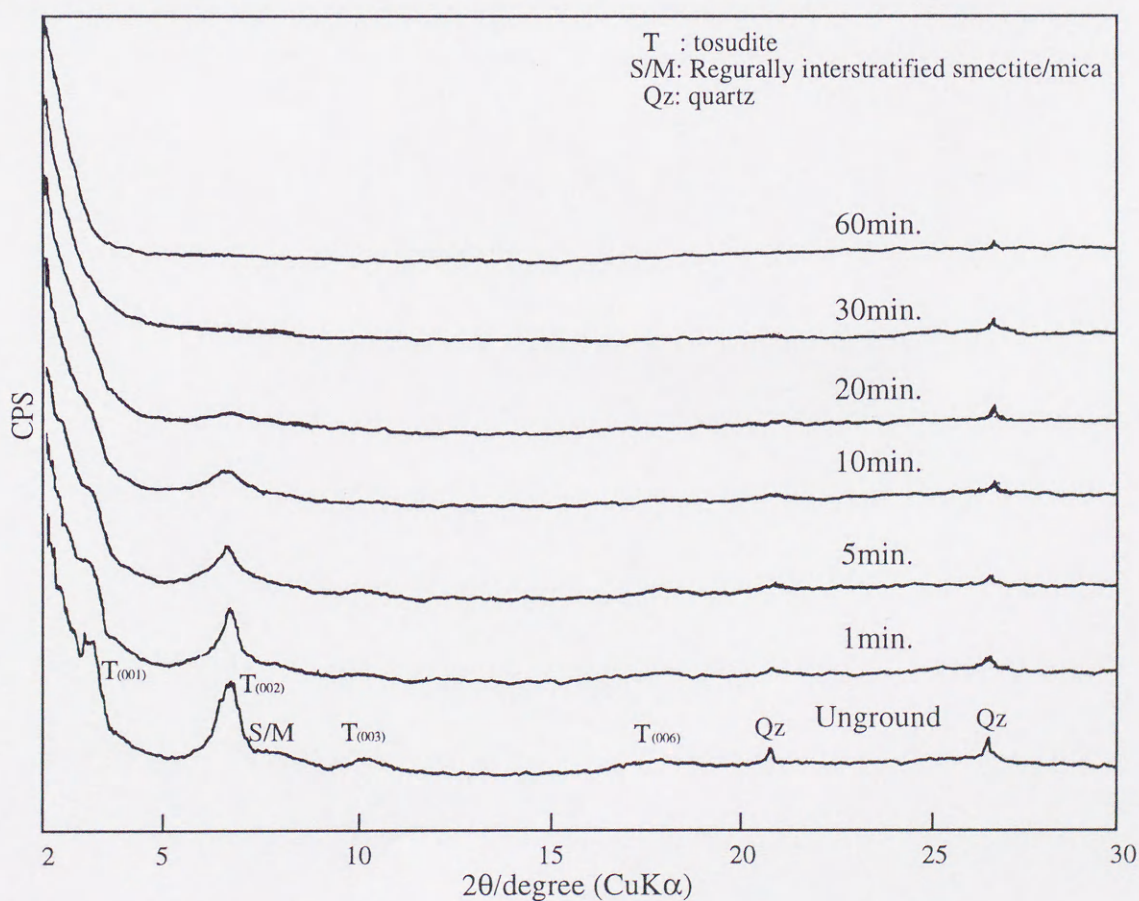


図2-17 トスダイトの磨砕時間によるXRDプロファイルの変化

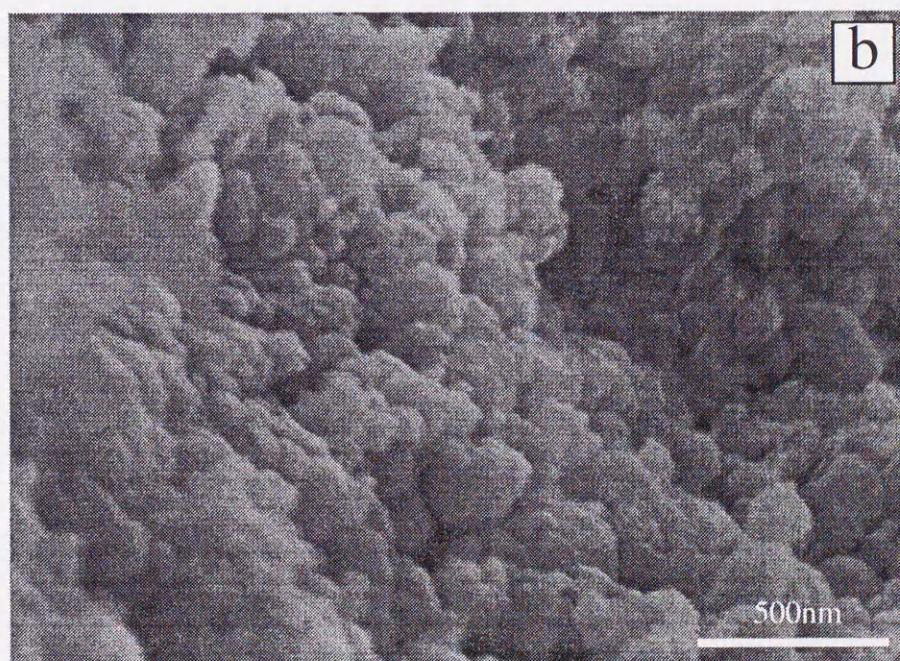
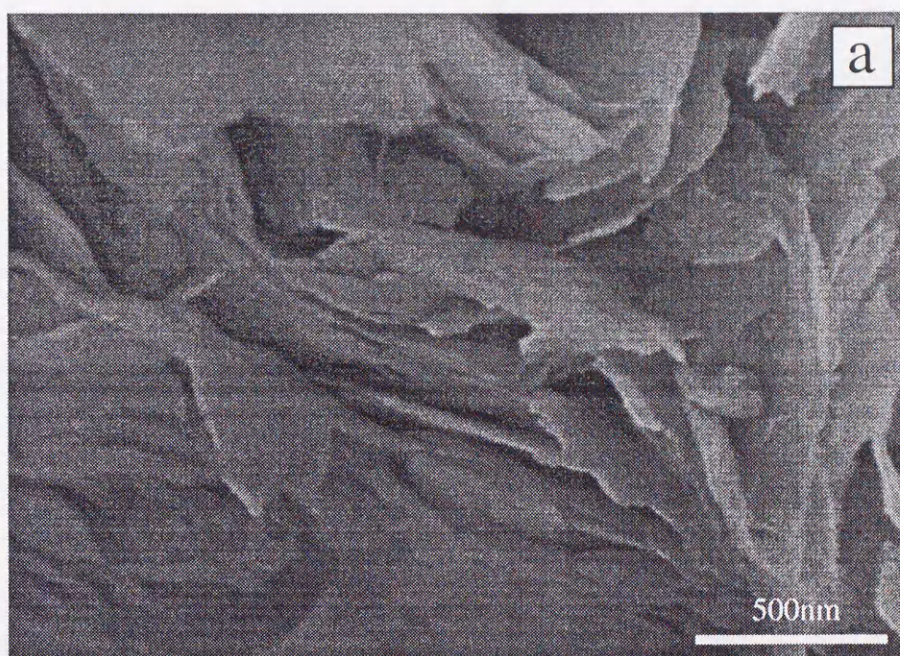


図2-18 トスダイトの磨砕による状態変化 (a: 磨砕前 b: 30分磨砕後)

2-3-2-2. 結晶質 Li- トスダイトの変質および再結晶

未磨砕の結晶質 Li- トスダイトを出発物質として使用し、 0.05mol/dm^3 、 0.5mol/dm^3 -NaOH 水溶液中で反応時間2時間、反応温度 150, 200, 250℃で水熱処理をおこなった場合の生成物について、相対湿度0%における XRD プロファイルの変化を観察した。これらの出発物質では Li- トスダイトのピークがそれぞれ約 27.6 Å, 13.4 Å, 8.75 Å に観察できる。

0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合の変化を図 2-19a に示す。反応温度 150℃および 200℃では約 28~29 Å 付近に微弱なピークが認められ、約 12.6 Å, 10.2 Å, 8.1 Å, 4.8 Å 付近にもピークが認められた。反応温度 250℃では約 29.5 Å 付近にややはっきりしたピークが認められるが、約 12.6 Å, 10.2 Å, 8.1 Å, 4.8 Å 付近のピークについては反応温度 150℃および 200℃の場合と顕著な差異は見られない。さらに、反応温度 250℃では沸石に起因するピークも認められた。また、quartz のピークについては反応温度 150℃では出発物質に比較して強度が増大したが、200℃および 250℃において逆に減少した。

次に、 0.5mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合の変化を図 2-19b に示す。反応温度 150℃では 0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液の場合と同じく 28~29 Å 付近に微弱なピークが認められ、約 12.4 Å, 10.5 Å, 8.2 Å, 4.8 Å 付近にもピークが認められた。しかし、 0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合と異なり反応温度 150℃においても沸石が生成しはじめていることがわかる。反応温度 200℃および 250℃では 0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液の場合と完全に異なり、約 28~29 Å 付近や約 12.4 Å, 10.5 Å, 8.2 Å, 4.8 Å 付近に認められていたピークは消失し、沸石のみが生成した。また、石英のピークについては反応温度 150℃では 0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液の場合と同じく、出発試料に比較してわずかに強度が増大するが、反応温度 200℃および 250℃では完全に消失した。

図 2-20 に、 0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合の生成物と 0.5mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合の生成物の写真を示すが、 0.05mol/dm^3 -NaOH を使用し、200℃において反応させた場合の生成物が、見かけ上最も膨潤を示した。

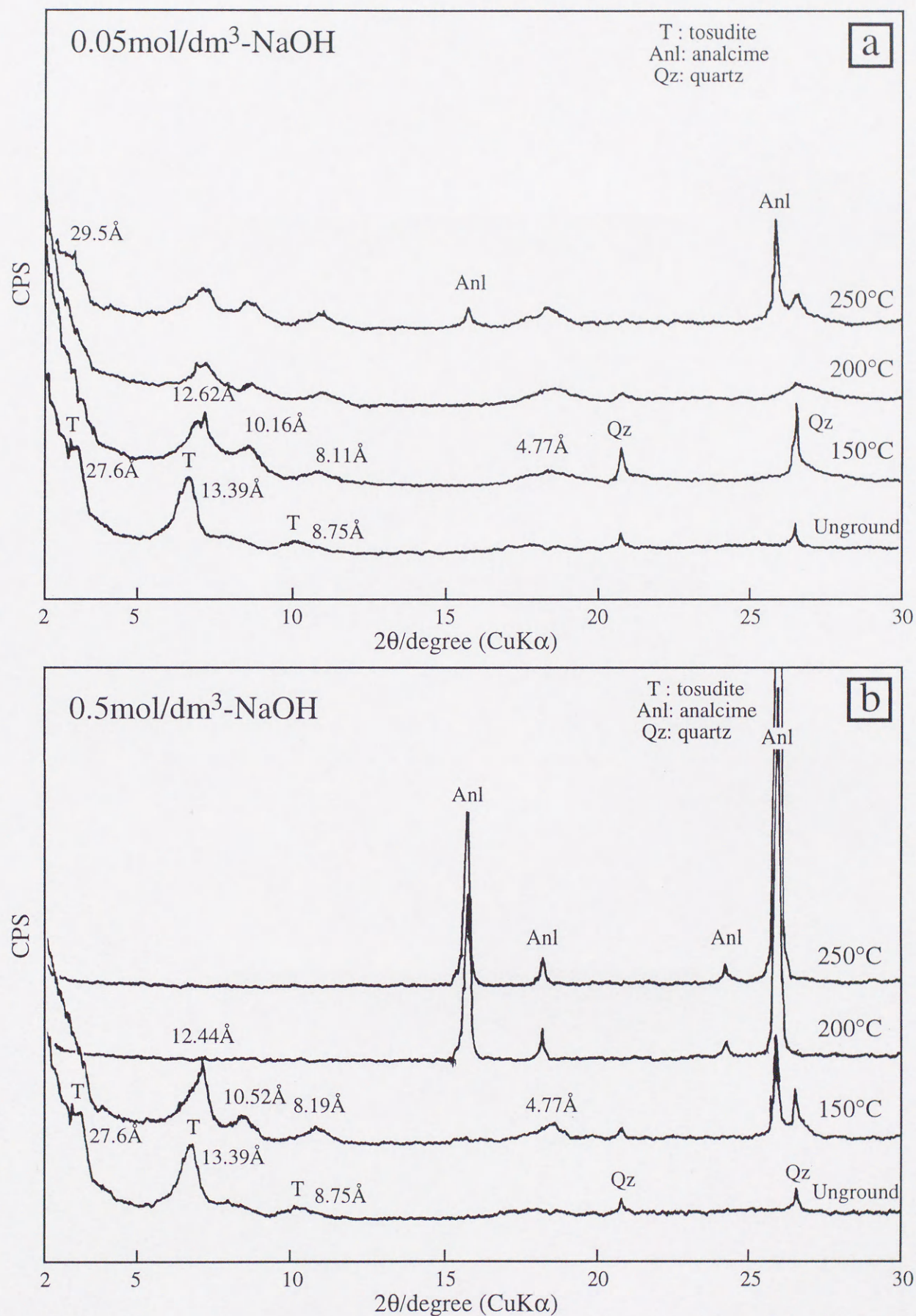


図2-19 未磨砕トスダイトを使用した場合の反応生成物のXRDプロファイル
 (反応温度150～250℃, 反応時間2時間, a: 0.05mol/dm³-NaOH水溶液 b: 0.5mol/dm³-NaOH水溶液)

a:

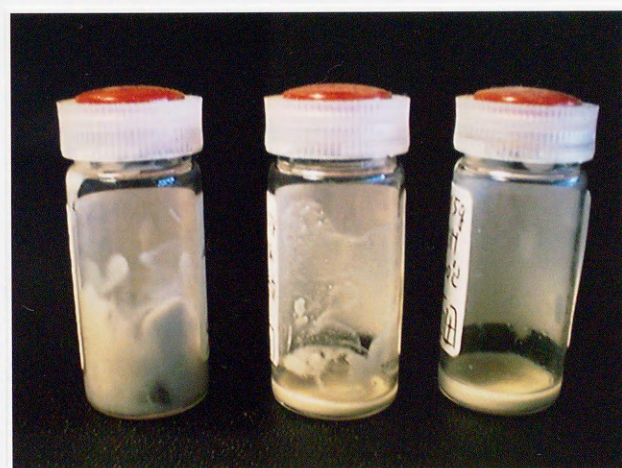


150°C

200°C

250°C

b:



150°C

200°C

250°C

図2-20 未磨砕トスダイトを使用した場合の反応生成物の観察写真
(反応温度150～250°C，反応時間2時間，a: 0.05mol/dm^3 -NaOH水溶液 b: 0.5mol/dm^3 -NaOH水溶液)

2-3-2-3. 非晶質 Li- トスダイトの変質および再結晶

磨砕した非晶質 Li- トスダイトを出発物質として使用し、前節と同様に 0.05mol/dm^3 , 0.5mol/dm^3 -NaOH 水溶液中で反応時間 2 時間、反応温度 150, 200, 250°C で水熱処理をおこなった場合の生成物について、相対湿度 0% における XRD プロファイルの変化を観察した。これらの出発物質では石英をのぞいて完全に非晶質化されている。

0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合の変化を図 2-21a に示す。石英については未磨砕 Li- トスダイトを使用した場合と同様に、ピーク強度が出発物質に比較して反応温度 150°C および 200°C でわずかに増大し、反応温度 250°C では逆に出発物質と同程度になる変化を示した。しかし、未磨砕 Li- トスダイトを使用した場合に観察された反応温度 250°C における沸石の生成が、磨砕 Li- トスダイトの場合には観察されなかった。

次に、 0.5mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合の変化を図 2-21b に示す。反応温度 150°C では 14 \AA 付近にブロードなピークを持つ生成物が生じた。しかし、 0.05mol/dm^3 -NaOH 水溶液を使用した場合と同様に、未磨砕 Li- トスダイトを使用した場合に観察された沸石の生成が磨砕 Li- トスダイトの場合には観察されなかった。反応温度 200°C および 250°C では未磨砕 Li- トスダイトを使用した場合と同様に沸石が生成し、さらに未磨砕 Li- トスダイトの場合には観察されなかった準長石の微弱なピークも認められた。また、石英のピークについては未磨砕 Li- トスダイトを使用した場合と同様であり、反応温度 150°C では出発物質に比較して強度の増大が見られたが、 200°C および 250°C では完全に消失した。

表 2-4 に未磨砕 Li- トスダイトと磨砕 Li- トスダイトを使用して、反応時間 2 時間の場合での、各反応温度、各 NaOH 濃度の水溶液を使用して水熱処理した場合の生成物一覧を示す。なお、表中の T_2 (swelling Li-tosudite) については後述する。

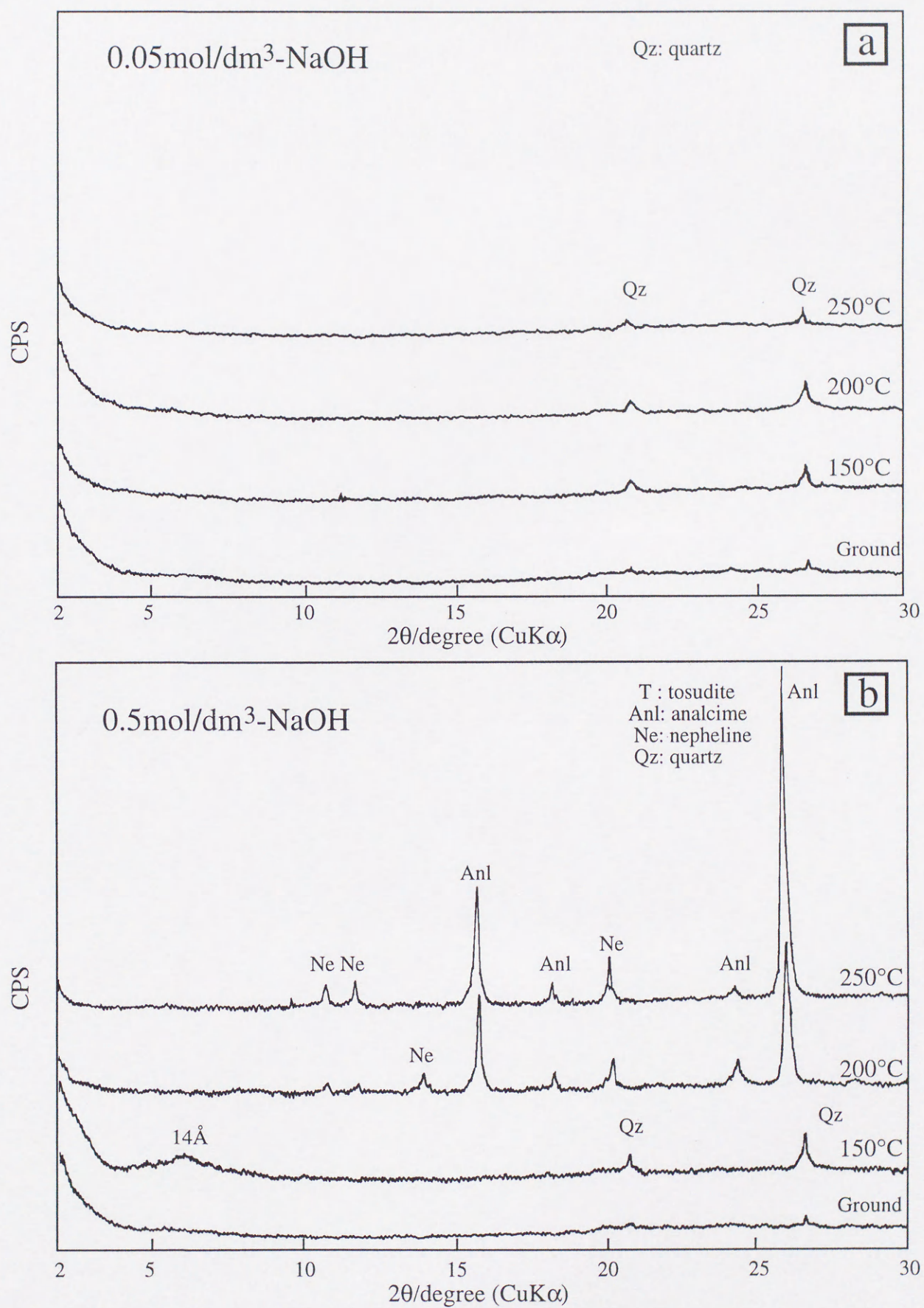


図2-21 磨砕トスダイトを使用した場合の反応生成物のXRDプロファイル
(反応温度150～250℃，反応時間2時間，a: 0.05mol/dm³-NaOH水溶液 b: 0.5mol/dm³-NaOH水溶液)

表2-4 各実験条件における生成物の一覧

Solution (mol/dm ³) \ Temp. (°C)	Unground			Ground		
	150°C	200°C	250°C	150°C	200°C	250°C
Distilled Water	T ₁	T ₁	T ₁	Am	Am	Am
0.05-NaOH	T ₂	T ₂	T ₂ , Anl	Am	Am	Am
0.1-NaOH	T ₂	Anl, T ₂	Anl	Am	Am	Anl
0.3-NaOH	T ₂	Anl, T ₂	Anl	Am	Anl	Anl
0.5-NaOH	T ₂ , Anl	Anl	Anl	T ₂ ?	Anl, Ne	Anl, Ne

T₁: Li-tosudite T₂: Li-tosudite(swelling) Anl: analcime Ne: nepheline
Am: amorphous

2-3-2-4. 生成物の膨潤性および M.B. 吸着量

未磨砕の結晶質 Li- トスダイトと、この試料を $0.05\text{mol/dm}^3\text{-NaOH}$ 水溶液を使用して反応温度 200°C 、反応時間 2 時間で水熱処理をおこなった結果得られた生成物の双方について、E.G. 処理による XRD プロファイルの変化を図 2-22 に示す。E.G. 処理を行うことによって膨潤層であるスメクタイト層の層間水はエチレングリコール分子によって置換し、スメクタイト層の層間距離は 13 \AA から約 17 \AA へ変化する。まず、未磨砕 Li- トスダイトを E.G. 処理した結果については、処理前に認められた約 27 \AA (スメクタイト (13 \AA) + 緑泥石 (14 \AA)) の (001) ピークは、E.G. 処理後に約 31.7 \AA (スメクタイト (17 \AA) + 緑泥石 (14 \AA)) 付近へとシフトした。これに伴って高次反射のピークも順次シフトし、また、E.G. 処理前と比較して処理後の各ピークは明瞭になった。

次に、水熱処理後の生成物を E.G. 処理した結果については、E.G. 処理前では約 $28\sim 29\text{ \AA}$ の微弱なピークと約 12.6 \AA 、 10.2 \AA 、 8.1 \AA 、 4.8 \AA 付近にピークが認められるが、E.G. 処理後では、約 32.5 \AA のピークが観察され、これに伴い底面反射の高次数側のピークもシフトした。また、E.G. 処理前と比較して処理後の各ピークも明瞭になっており、未磨砕 Li- トスダイトを E.G. 処理した場合とほぼ同様の結果となった。

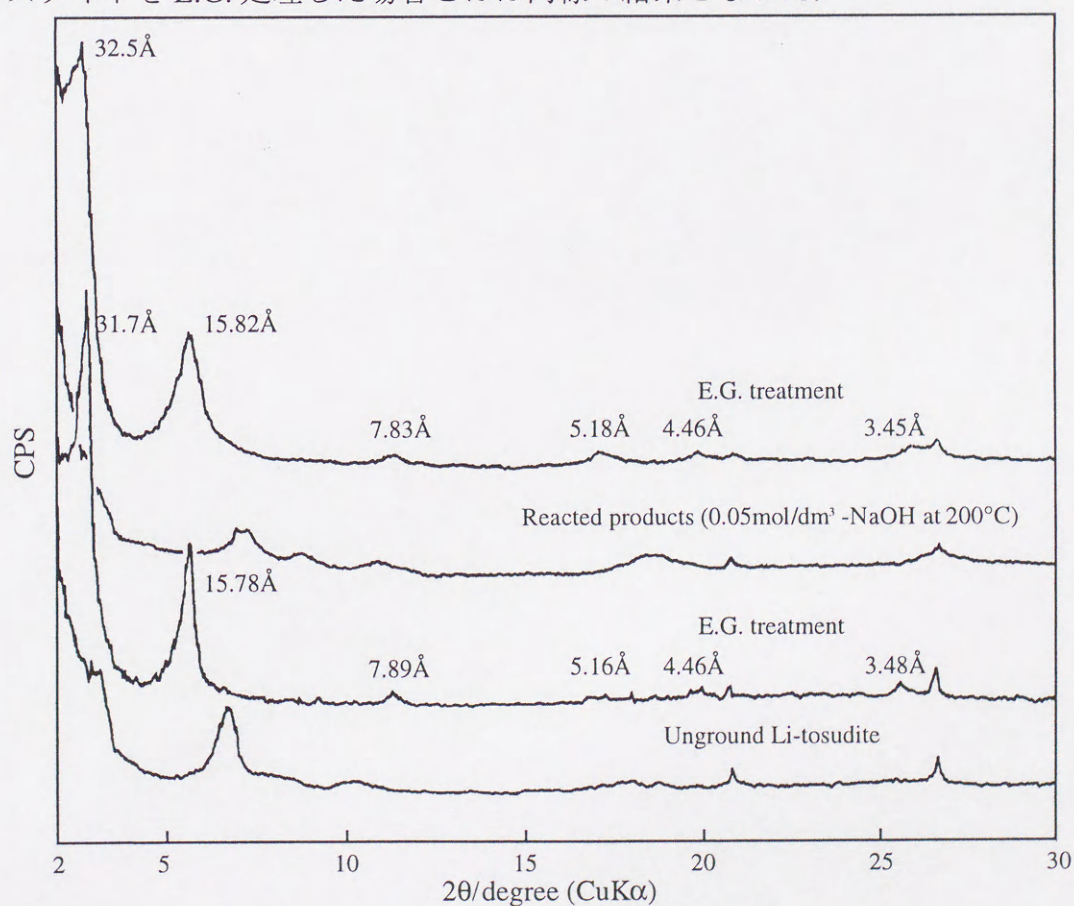


図2-22 エチレングリコール(E.G.)処理による生成物のXRDプロファイル変化

未磨砕の結晶質Li-トスダイトを使用し、0.05mol/dm³-NaOH水溶液を用いて水熱処理おこなった場合の生成物について、相対湿度 (R.H.) を25%から100%に変化させて観察したXRDプロファイルを図2-23に示す。これによると、相対湿度25%では29 Å付近に微弱なピークが認められ、50%では29.5 Å、75%では31.6 Å付近にややはっきりとしたピークが認められた。しかし、約13.4 Å、10.9 Å、8.8 Å、5.3 Åのピークに明瞭な変化は見られない。相対湿度100%では29-31.6 Åのピークは非常に微弱となり、約16.7 Å、8.7 Å、5.0 Åのピークのみが観察できた。

未磨砕の結晶質Li-トスダイトおよび磨砕後の非晶質Li-トスダイトを使用し、反応時間2時間、各反応温度および各NaOH濃度の水溶液を使用して水熱処理をおこなった場合の生成物についてMBCを測定した結果を表2-5に示す。これによると、まず、未磨砕Li-トスダイトの場合、水熱処理前の試料は約29.52meq/100gのMBCを示し、処理後の生成物ではそれぞれ約49.02meq/100g、33.44meq/100gとなり、処理前の試料より高い吸着量を示した。しかし、沸石が生成した場合にはMBCを示さなかった。次に、磨砕Li-トスダイトの場合には、水熱処理前の試料では層構造が破壊されているためMBCを示さないが、水熱処理後の生成物では約25.56meq/100gのMBCを示した。

表2-5 各生成物のMBC測定結果

		Reacted Product	MBC (meq/100g)
Unground	N.T.	T ₁	29.52
	0.1mol/dm ³ 150°C	T ₂	49.02
	0.3mol/dm ³ 150°C	T ₂	33.44
	0.5mol/dm ³ 250°C	Anl	< 10
Ground	N.T.	Am	< 10
	0.5mol/dm ³ 150°C	T ₂ ?	25.56

N.T.: Not treatment T₁: Li-tosudite T₂: Li-tosudite(swelling)
Anl: analcime Am: amorphous

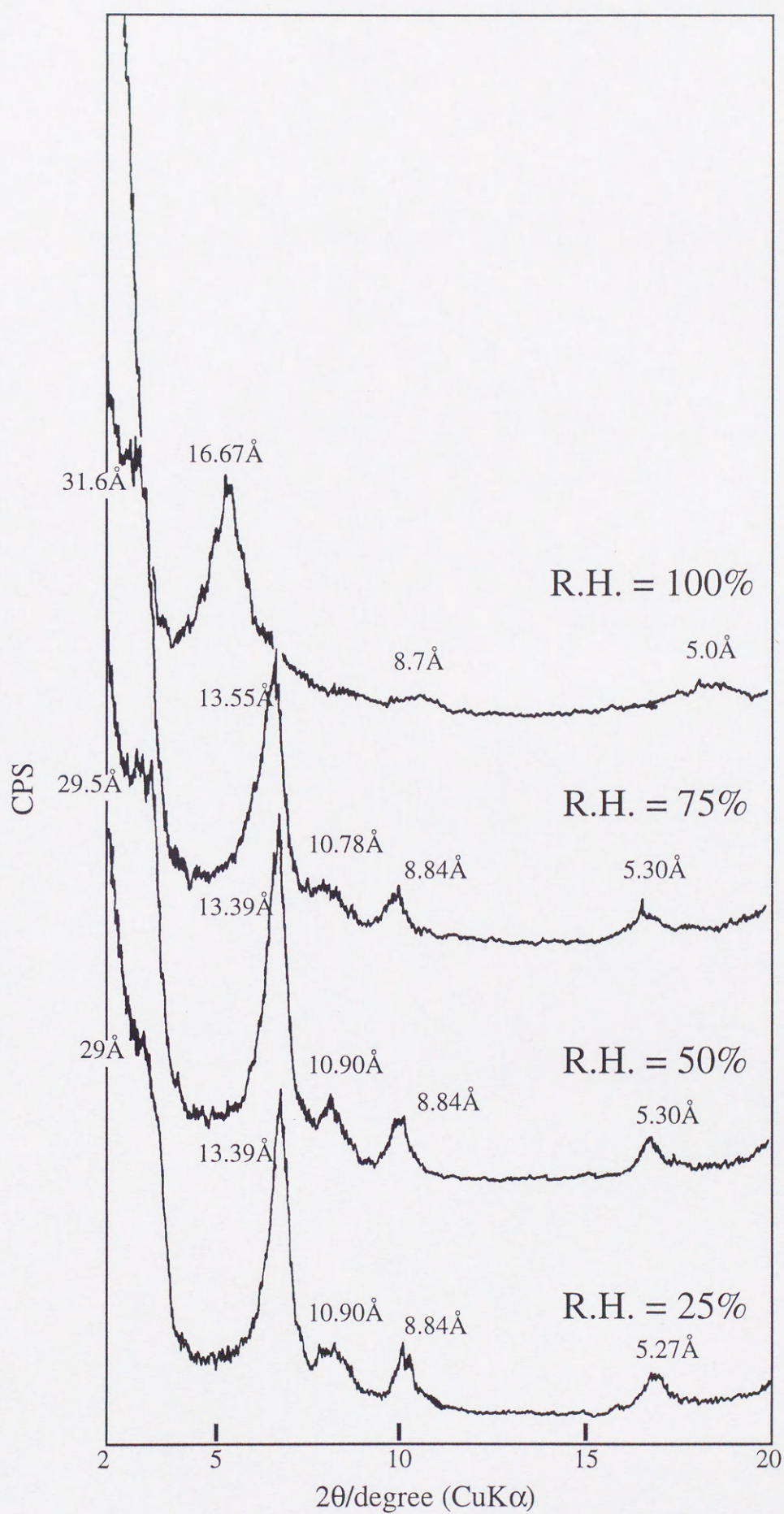


図2-23 相対湿度制御による生成物のXRDプロファイル変化

2-3-2-5. 中性および酸性溶液による Li- トスダイトの変質

図 2-24 には 0.1mol/dm^3 の NaCl 溶液を用い、反応温度 250°C 、反応時間 2 時間で水熱処理した場合の結果を示す。磨砕 Li- トスダイト・未磨砕 Li- トスダイトの場合とも変化は起こらなかった。図 2-25 に 0.1mol/dm^3 の $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ を用いた場合の結果を示す。磨砕 Li- トスダイトの場合にはギブサイトが生成し、未磨砕 Li- トスダイトの場合には Li- トスダイトに加えてベーマイトも生成した。図 2-26 に 0.1mol/dm^3 の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いた場合の結果を示す。磨砕 Li- トスダイトの場合には変化が起こらず、未磨砕 Li- トスダイトの場合には Li- トスダイトは消失し、緑泥石が生成する。

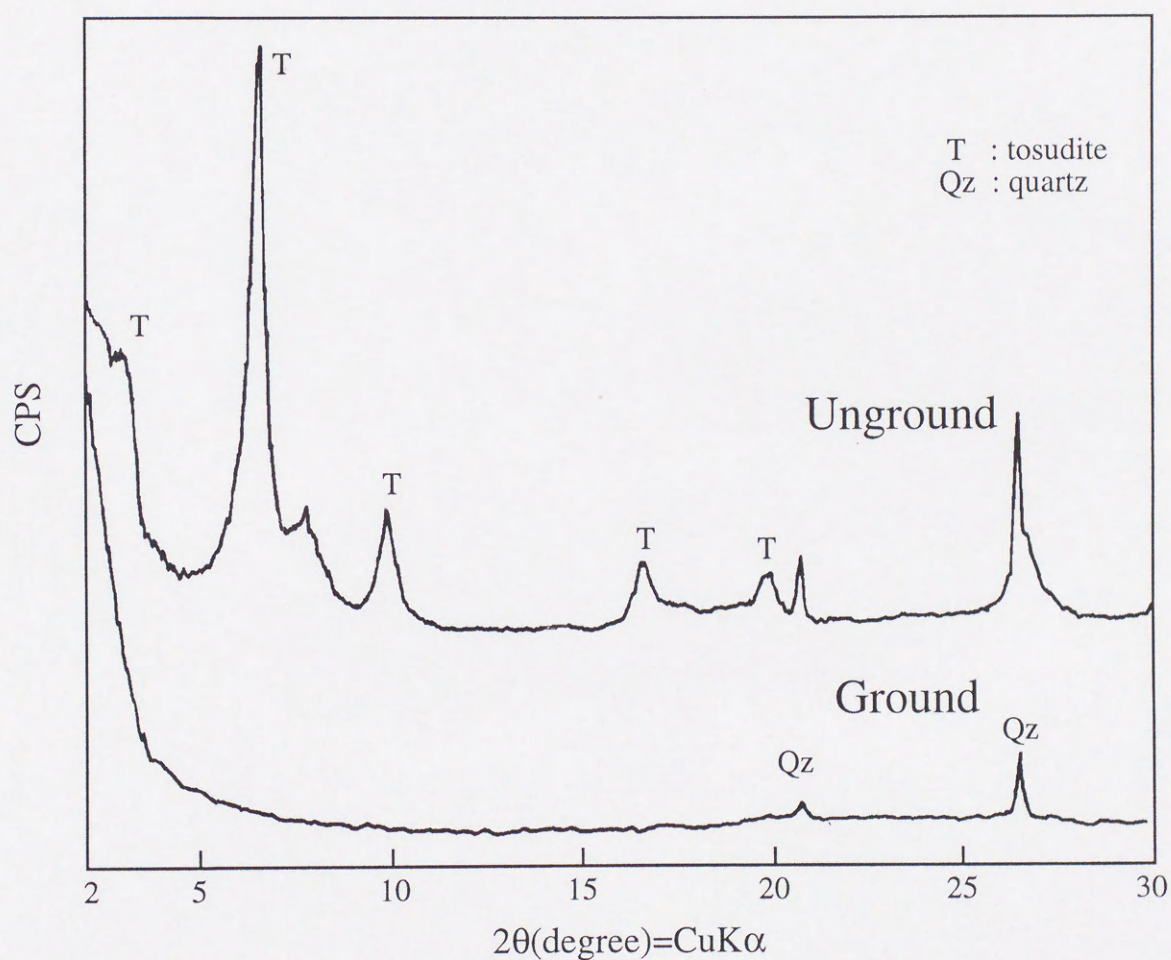


図2-24 反応温度 250°C 、反応時間2時間、 0.1mol/dm^3 - NaCl 水溶液による生成物のXRDプロファイル変化

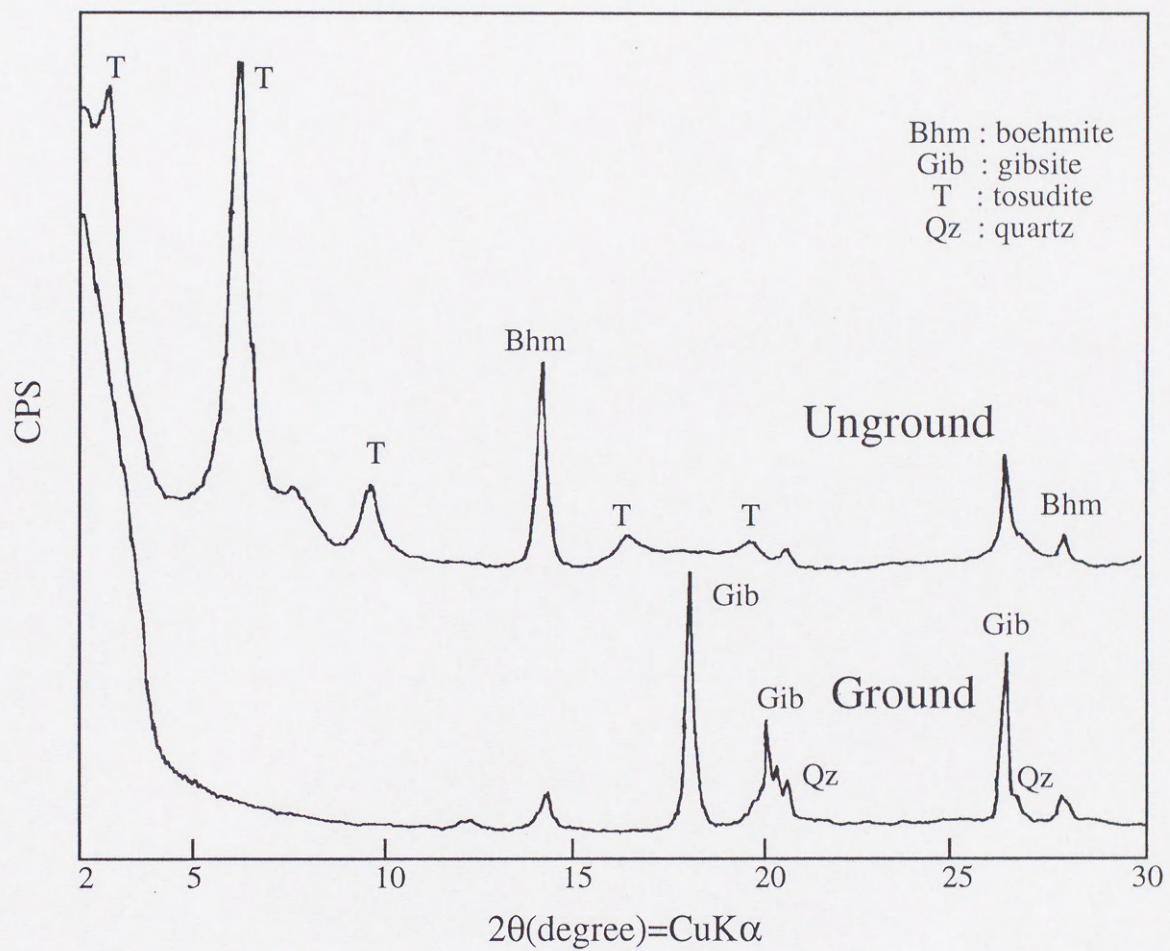


図2-25 反応温度250℃，反応時間2時間， $0.1\text{mol/dm}^3\text{-Al}_2(\text{OH})_3$ 水溶液による生成物のXRDプロファイル変化

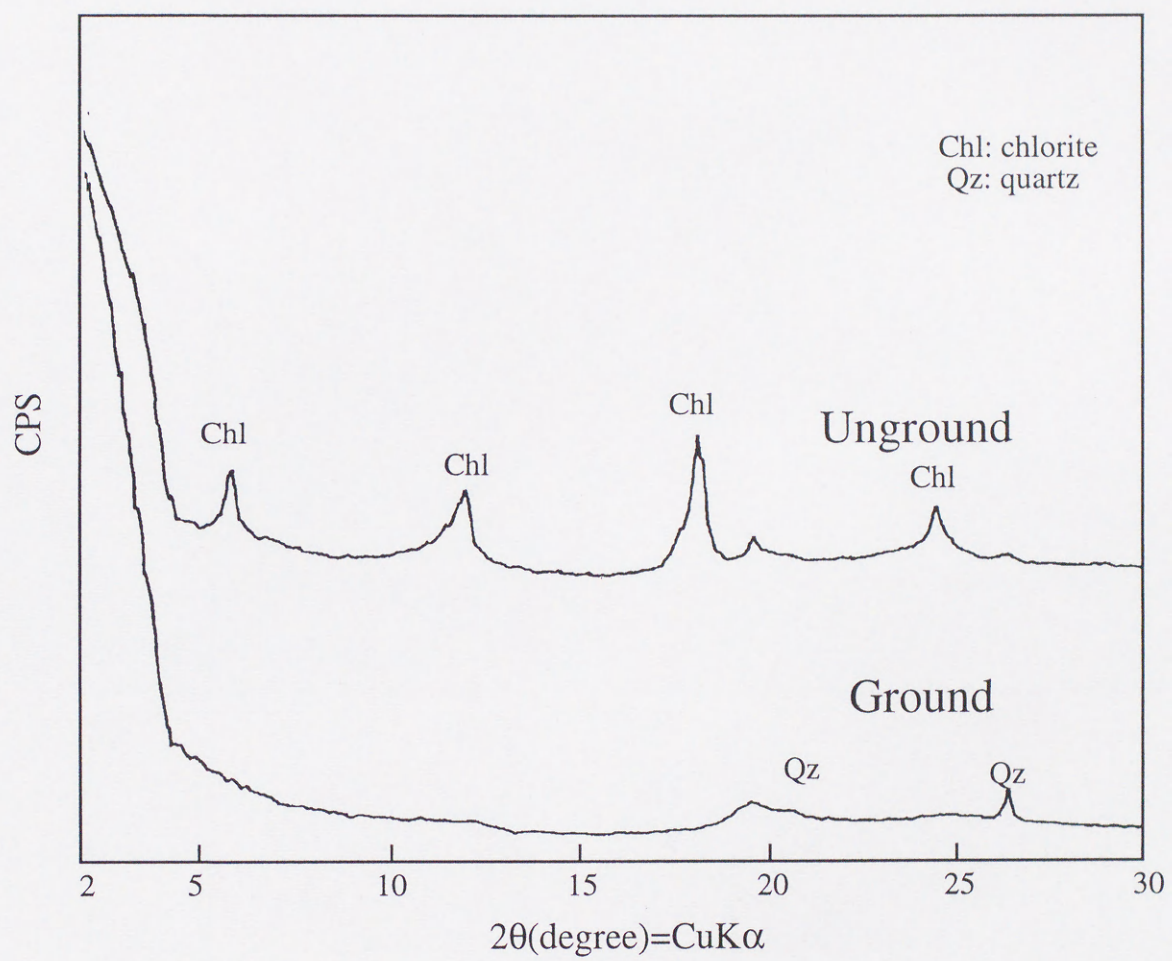


図2-26 反応温度250℃，反応時間2時間，0.1mol/dm³-Mg(OH)₂水溶液による生成物のXRDプロファイル変化

2-3-3. 考察

未磨砕の結晶質 Li- トスダイトを $0.05\text{mol/dm}^3\text{-NaOH}$ 溶液を用いて水熱処理を行った場合の生成物では Li- トスダイトの構造に由来すると考えられる $28\sim 29\text{ \AA}$ のピークが認められる。しかし、この構造の高次反射と考えられるピークの位置はそれぞれ約 12.6 \AA , 10.5 \AA , 8.1 \AA , 4.7 \AA 付近に出現する。本来の Li- トスダイトまたは、それに類似した規則型混合層鉱物であるならば、高次反射は約 14 \AA , 9.3 \AA , 7 \AA , 5.6 \AA 付近に出現するはずであるが、水熱処理の結果はこの位置からシフトする。この原因を明らかにするため、未磨砕 Li- トスダイトと、この試料を水熱処理した生成物の双方について、E.G. 処理を行い XRD プロファイルと比較した。この結果、未磨砕 Li- トスダイトを E.G. 処理した場合の XRD プロファイルと比較して生成物を E.G. 処理した場合の XRD プロファイルのほうがブロードであるものの、未磨砕 Li- トスダイトを E.G. 処理した場合とほぼ同様の約 32.5 \AA のピークおよびこの構造に伴う高次反射が認められた。これは、生成物が出発物質とほぼ同一の構造、つまりエチレングリコールにより膨潤を示すスメクタイト層と膨潤を示さない緑泥石層の 1:1 型規則型混合層構造になっていると推定される。さらに、各相対湿度における XRD プロファイルの変化を比較した。この結果、 $29\text{ \AA}\sim 31\text{ \AA}$ に認められるピークの位置が相対湿度の変化によってシフトした。このピーク位置のシフトはスメクタイト層の水和状態の変化と、生成物の層状構造における (001) 面であることを示しているが、(001) 面の高次反射であると考えられる他のピーク位置に目立った変化が生じない。

このように、E.G. 処理と相対湿度変化による XRD プロファイルとではやや異なった結果を与える。すなわち、E.G. 処理によると、生成物はほぼ 1:1 と考えられる緑泥石/スメクタイト規則型混合層構造を持つと考えられるのに対し、相対湿度を変化させた場合には、 $29\sim 31\text{ \AA}$ に出現するピークとこの構造に由来すると考えられる高次反射の位置が整数関係になく、必ずしも規則型混合層構造を反映している結果が得られない。これらの結果は、膨潤緑泥石あるいは、Mg- 緑泥石/サポナイト混合層鉱物の性質に類似しており (Honeyborne, 1951; Brindley, 1961; 勝本・白水, 1973), 表 2-4 および 2-5 には、出発物質である未磨砕 Li- トスダイト (T_1) と区別して、これらの反応生成物を膨潤性トスダイト (Swelling Li-tosudite: T_2) として表示した。また、合成ヘクトライトについても今回の結果と同様に相対湿度変化による XRD プロファイルと E.G. 処理による XRD プロファイルの結果が一致しない場合の報告があり (東ら, 1995) 層間イオン種によるものであると考

えられるが、詳しい原因は明らかにされていない。また、この際の生成物の写真を図2-26に示すが、トスダイトから変化しない場合や、沸石が生成する場合と比較して非常に体積が膨張しており、顕著な膨潤を示していた。

スメクタイト類の層間距離を決定する層間水の詳しい構造については明かでない部分が多いが、基本的には層間イオンに配位して存在する。未磨砕のLi-トスダイトをアルカリ水熱条件下で水熱処理した場合の生成物は、Li-トスダイトの基本構造である緑泥石やスメクタイトの4面体シートが変化していることが考えられ、また緑泥石/スメクタイト互層中のスメクタイト部分の層間イオンは Na^+ によって置換されていると考えられる。これに伴って層間状態の変化、すなわち水和状態の変化が生じると考えられるが、この変化が全体では不均一に生じるために、ある部分では緑泥石層と膨潤性に富むスメクタイト層の1:1型規則型混合層に近い構造となり、また、別の部分では緑泥石層と膨潤性の乏しいスメクタイト層の混合層となり、これらがさらに混合層構造を形成し、分離型混合層構造 (segregated stacking) に近い状態になっていると考えられる。

MBCの測定結果によると、未磨砕Li-トスダイトを使用した場合は、 T_1 相より T_2 相の方が高い吸着量を示した。特に T_1 相の場合にはスメクタイト層間のみに対してM.B.吸着が生じる。上記の結果は水熱処理によって、もとの T_1 相とは異なるような層間状態を持つスメクタイト層や緑泥石層の生成を示唆している。

次にNaOH濃度が高くなるにつれてLi-トスダイトから沸石へと変化する温度が低くなることがわかり、アルカリ濃度で沸石の生成温度を制御することができる。また、この沸石の生成温度を未磨砕Li-トスダイトおよび磨砕Li-トスダイトで比較すると、磨砕Li-トスダイトを使用した場合に沸石の生成温度が高くなる傾向が見られた。これは、磨砕Li-トスダイトが未磨砕Li-トスダイトよりも反応性が悪いことを示しており、一般的に指摘されている磨砕による反応性の向上とは逆の結果が現れている。この反応性の低下については、磨砕によるLi-トスダイトから熱水溶液中への溶出成分の変化や SiO_4 四面体構造を持つ沸石が生成するため、結晶構造を破壊した磨砕Li-トスダイトを使用した場合と比較して、結晶構造を保ったままである未磨砕Li-トスダイト使用した場合にはより沸石の生成が容易であるためと考えられる。

以上の結果をまとめると、磨砕前の結晶質Li-トスダイトは、NaOH溶液中においてLi-トスダイトから水和状態の変化したLi-トスダイト混合層を経て沸石が生成し、沸石の生成温度はNaOH濃度が増加するに従って低下した。また、混合層が生成する場合にはイ

オン交換能の増加および膨潤が観察された。これらの結果と E.G. 処理および R.H. 変化による XRD プロファイルの変化をあわせて考えると、反応生成物の混合層構造は、溶液中の Na^+ による Li- トスダイト層間イオンの不均一な置換によって生じて、膨潤性を示す緑泥石/スメクタイト層と膨潤性を示さない緑泥石/スメクタイト層による複雑な混合層構造であると考えられる。

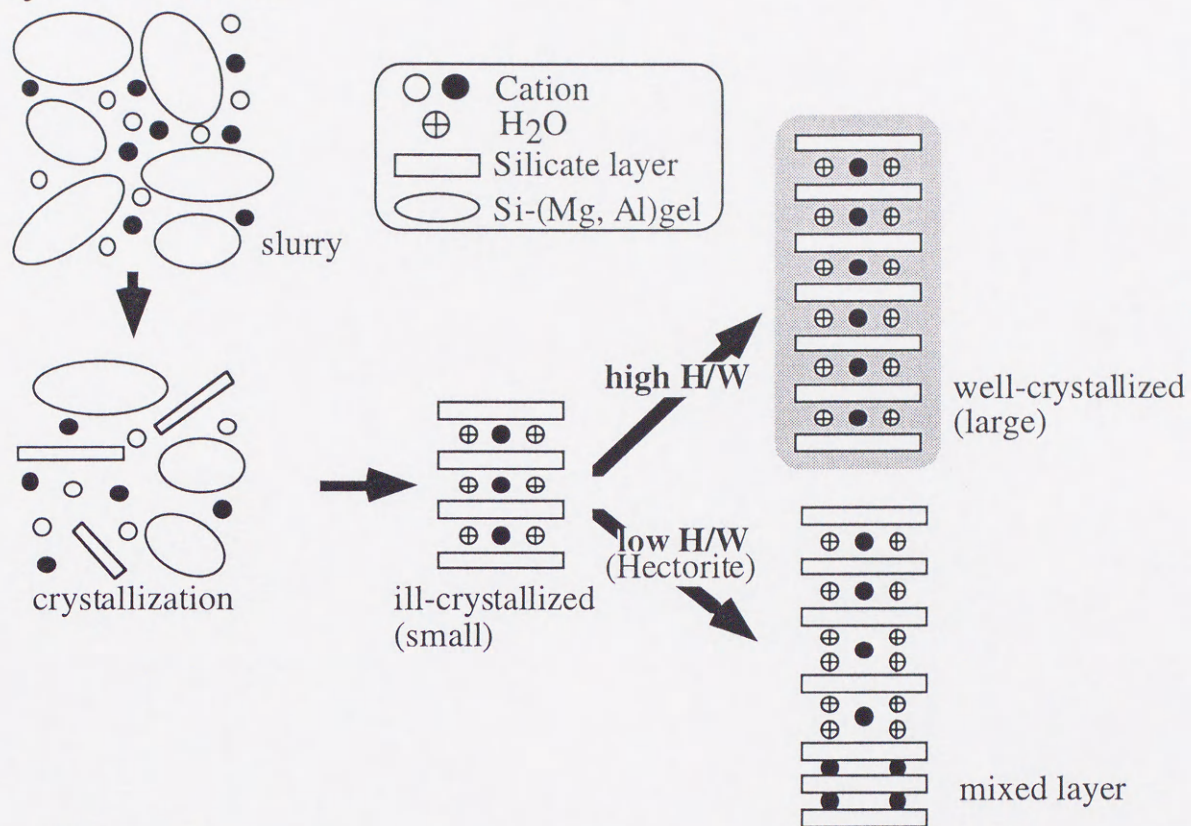
磨砕後の非晶質 Li- トスダイトは NaOH 溶液を用いた水熱反応によっては粘土鉱物はほとんど生成せず、準長石および沸石が得られた。この沸石の生成温度は未磨砕 Li- トスダイトと比較して上昇したことから、磨砕 Li- トスダイトは未磨砕 Li- トスダイトと比較して反応性が低下したと考えられる。

また、中性溶液を使用した場合には、アルカリ性溶液を使用した場合と等量の Na^+ イオンが存在するにも関わらず粘土鉱物から他鉱物へ変質は起こらなかった。また、 Mg^{2+} , Al^{3+} イオンが存在した場合には中性から酸性溶液においてギブサイト、緑泥石への変質が起こった。このことは、地下高温き裂中でこれらのイオンが供給された場合、粘土鉱物が他鉱物へ変質することを示唆している。

2-4. 結言

本章で述べた粘土鉱物の合成・変質過程の模式図を図 2-27 に示す。まず、粘土鉱物の合成について、ヘクトライトの場合は反応温度 150°C 以上、サポナイト、モンモリロナイトについては 200°C 以上で合成できることが示された。また、トスダイトについては、アルカリ濃度の高い場合や反応温度の高い場合において、粘土鉱物から沸石への変質が観察され、この変質過程において、膨潤状態を示す膨潤性トスダイトが生成した。また、粘土鉱物の生成後に Mg イオンや Al イオンが供給された場合、粘土鉱物は他鉱物へと変質する可能性があることが示された。以上をまとめると、図中の網部分の状態にある粘土鉱物を用いることにより、高温地下き裂閉塞制御が可能ではないかと考えられる。

Synthesized



Alteration

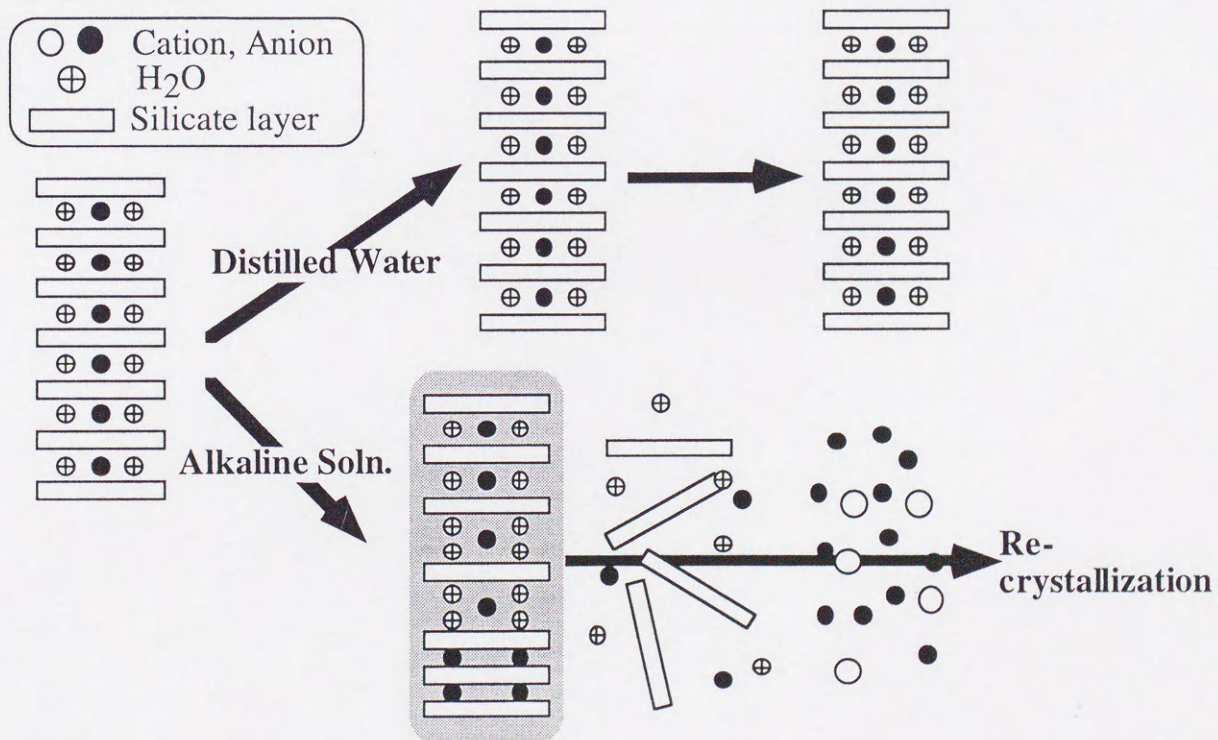


図2-27 粘土鉱物の合成および変質の模式図

第3章 水熱条件下における粘土鉱物の粘性測定

3-1. 緒言

第2章では各種スメクタイト類の合成と、トスダイトのアルカリ水熱条件下における変質について述べた。この結果、高温地下き裂の閉塞材として利用の可能性を持つ可能な粘土材料を合成し、その温度による鉱物相の変化等について明らかにすることができた。閉塞材としてこれらの物質を利用する場合、各被熱温度における生成状態の把握とともに生成過程をより精密に追跡する必要がある。き裂閉塞においてはスラリー状の原料物質がゲル化を生じ、最終的には固形物としてき裂を充填させると考えられることから、この一連のプロセスにおける物性変化、特に粘性の変化を追跡する必要があると考えられる。一方、地熱井等で用いられるボーリング用泥水の水熱条件下における粘性についても、それが実際に使用される環境において最適な状態になるように制御されなければならない。

しかし、従来用いられている粘度計は常温常圧下における粘度の絶対値を測定することを目的としており、水熱条件下における粘性測定装置も Fann 社製 Fann Viscometer Model-50 等数少ないなど、測定物の水熱反応とこれに対応する粘度変化を十分に測定できる簡便な装置がないのが現状である。このため、地熱井ボーリングの現場などでは、常温常圧下で測定した粘性と実際の作業時における経験などから、水熱条件下における状態を推測している。

そこで、本章では水熱条件下における粘土類物質の粘土を簡便に測定できる装置を新たに試作し、その装置の特性および粘土鉱物出発原料の高温粘性変化について検討した。

3-2. 実験装置の構成

装置の構成を図3-1に示す。装置は回転用モータ、回転トルク測定用のトルクメータおよび溶液と接触し剪断力を受ける回転ロータと、それぞれを接続する偏角用カップリングまたはマグネットカップリングから構成されており、粘性測定の基本的な原理は従来のB型回転粘度計に類似している。しかし、水熱条件下、すなわち100℃以上の水が存在する状態での測定を可能にするため、回転ロータを収容する容器部分が攪拌式のオートクレーブになっている。このため、測定容器内にある回転ロータへの回転伝達には、容器内の回転軸と容器外の回転軸を磁力によって連動させるマグネットカップリングを使用している。従来の回転粘度計では装置設計段階での理論値に近い剪断速度やずり応力を解析的かつ簡便に得られるような動力伝達機構と比較的単純な形状の回転ロータ（例えば円錐または円筒）が用いられている。しかしながら、本装置ではマグネットカップリングにより非接触で回転を伝達する必要があり、その機構のために回転ロータとトルクメータ間に余分な重量が存在すること、さらに常温から数百℃の広い温度範囲を測定する必要があることから、回転ロータにかかるずり応力を少しでも補うために逆カップ形状のロータを使用することにした。さらにオートクレーブの底を凸型形状にする円柱を使用することにより、回転ロータ内側部分にも内壁を設けた。このため、測定溶液はオートクレーブ内を環状に満たすことになり、回転ロータは溶液との接触面積が大きくかつごく限られた空間を回転することになる。このようにして回転ロータの重量を軽減し、かつ広い粘土範囲の測定を可能にした。この方法は有機ポリマー等の微少な粘性を測定する際にも用いられている(Okubo, 1994)。この内壁および回転ロータは交換可能で、ロータ径と内壁径を変化させることにより剪断速度を変化させることが可能である。これらの各部寸法を図3-2に示す。測定容器部分はすべてSUS-316製であり、容器の総容積は約255dm³であるが、この容器内に直径36mm・高さ46mmの容器内を凸型形状にするための円柱を挿入した場合の容積は約155dm³であり、容器内に80dm³の測定溶液を入れた場合には充填率は約52%となり測定液面の低下は生じない。また、使用した回転ロータは2mmの肉厚を持つ直径50mm、高さ45mmのロータで、測定液とはロータ下側35mmの部分で接する。この円柱と回転ロータの組み合わせの場合、剪断速度は円柱側壁と回転ロータ部分で回転数 (r.p.m) \times 0.38 (sec-1) であり、オートクレーブ側壁と回転ロータ部分では回転数 (r.p.m) \times 0.52 (sec-1) となる。以降の図表等で用いられる剪断速度はオートクレーブ側壁とロータ間の剪断速度を用いた。

測定温度・圧力については $300^{\circ}\text{C} \cdot 250\text{kgf/cm}^2$ まで可能であり，回転数も連続的に可変できる．これによって粘度の温度依存性についての追跡や各剪断速度に対する回転トルクの測定を行い，グリセリン等の粘度を基準とした相対的な粘度測定あるいは測定された回転トルクからの計算による粘度測定が可能であると考えられる．

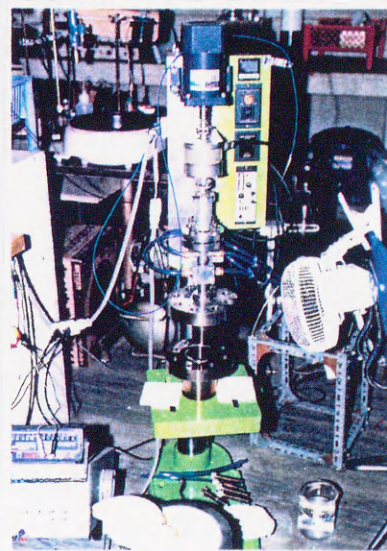
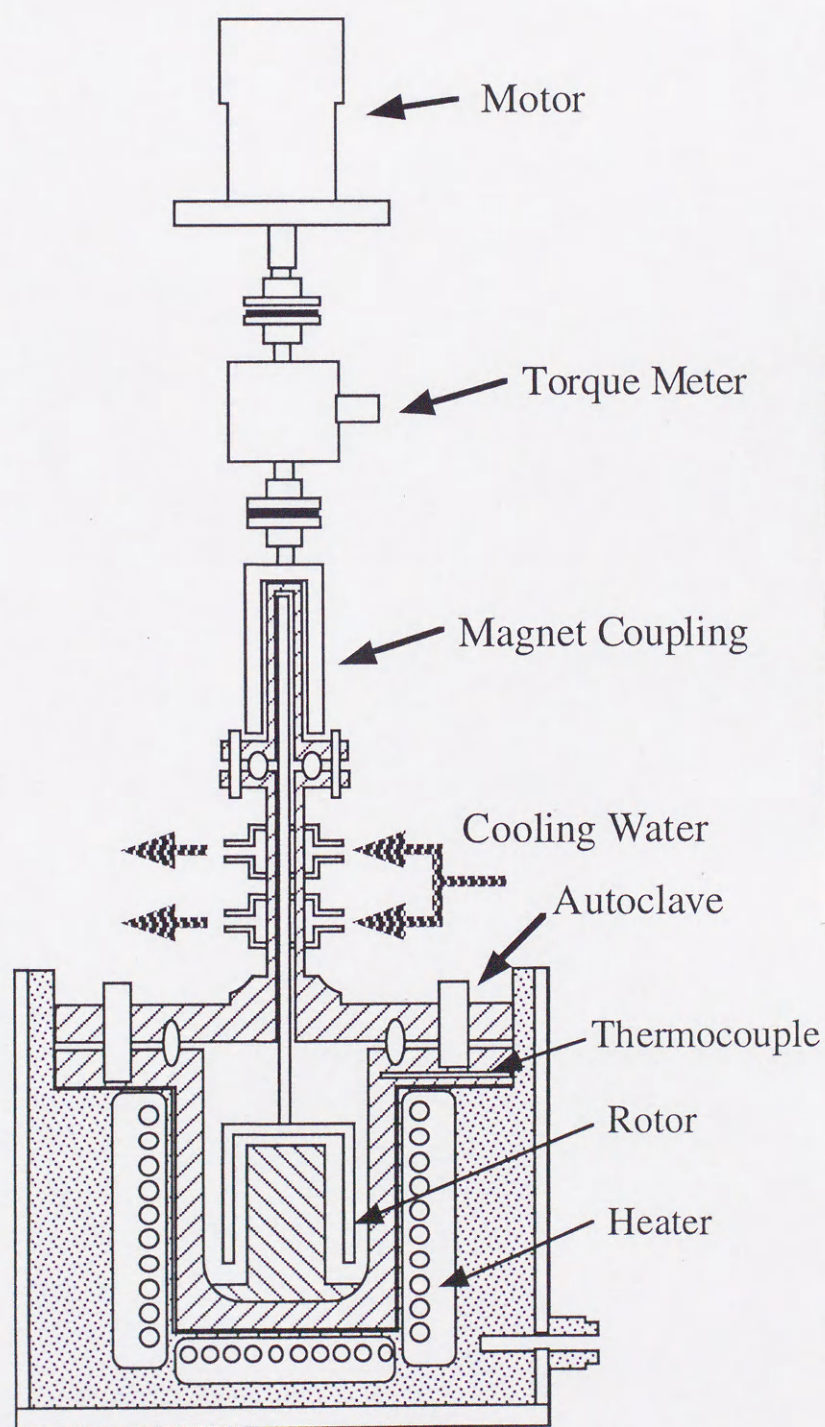


図3-1 実験に使用した粘性測定用オークレーブ

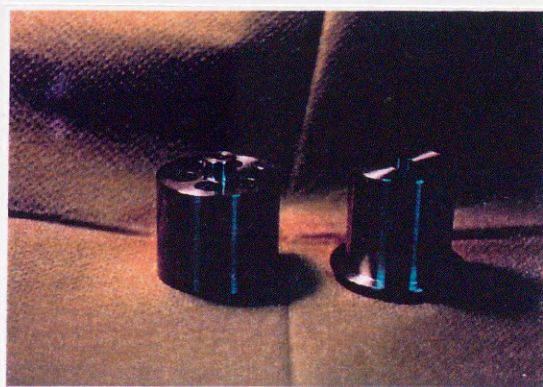
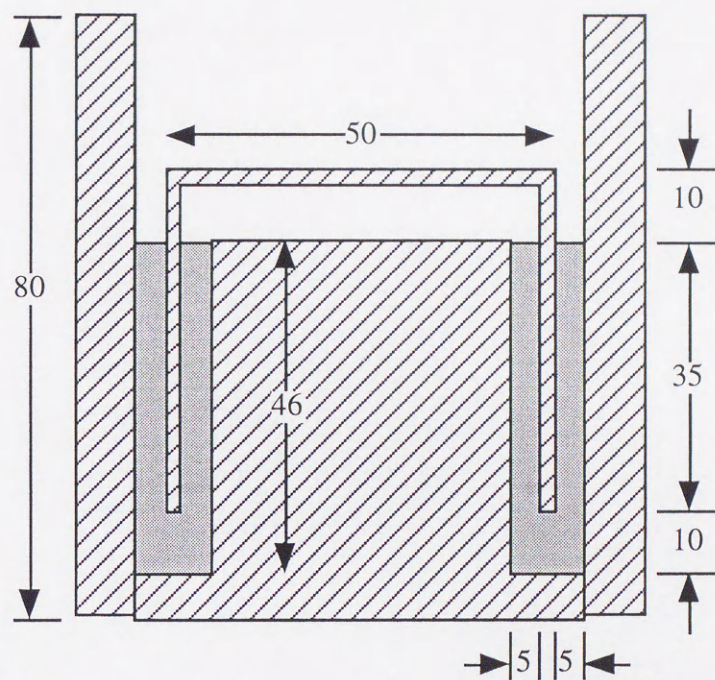


図3-2 測定用ロータ部分の寸法

3-3. ブランクテストおよび常温での粘性測定

3-3-1. 実験方法

まず、実験装置の特性を把握するために常温でブランクテストをおこなった。測定容器内に何も入れない状態、蒸留水、100%グリセリン溶液 80dm³を測定容器内に入れた状態でそれぞれ、各剪断速度で30分間連続的に回転トルク測定をおこない装置全体の傾向を観察した。その後、各種濃度グリセリン水溶液、100%エチレングリコール、ヘクトライト原料スラリー、蒸留水、地熱井ボーリング用泥水を用い、24℃で5分間各剪断速度で回転トルクを測定し、各剪断速度に対する回転トルクをプロットし直線の傾きをそれぞれの溶液に対して求めた。この傾きはそれぞれの溶液の粘性に対応するはずである。また、測定溶液をE型粘度計を用いて粘度を実測したがボーリング用泥水については分散粒子の径が大きすぎ、E型粘度計で測定不可能であった。

こうにして、先に求めた各溶液のプロット上での傾きと実測した粘度をさらにプロットし、本装置における粘度測定用の式を求めた。

3-3-2. 実験結果

図3-3に測定容器内に何も入れない状態で、剪断速度 45, 90, 135, 180, 225, 270sec⁻¹で30分間連続的に回転トルクを測定した場合の結果を示す。これによると、剪断速度 135sec⁻¹までは剪断速度の増加に伴って回転トルクも上昇するが、剪断速度 180sec⁻¹以上では剪断速度の増加による回転トルクの上昇の程度が低くなった。また、高剪断速度の場合には、時間の経過にともなって回転トルクが低下する傾向も認められ、低剪断速度において、約10分の周期で回転トルクの増減が観察された。

図3-4に蒸留水を用いて、剪断速度 45, 90, 135, 180, 225, 270sec⁻¹で30分間連続的に回転トルクを測定した場合の結果を示す。これによると、剪断速度 135sec⁻¹までは剪断速度の増加にともなって回転トルクも上昇するが、剪断速度 180sec⁻¹以上になると剪断速度の増加と回転トルクの上昇が頭打ちとなり、時間の経過に伴って回転トルクの低下する傾向が認められた。この傾向は 135sec⁻¹以上の剪断速度で特に顕著となった。また、低剪断速度において、約10分間の周期で回転トルクの増減が観察された。図2-3に示す、容器内が空の場合と比較して回転トルクの測定値は総じて高くなるが、時間経過と剪断速度および回転トルクの関係はほぼ同様であった。

図3-5に100%グリセリンを用いて、剪断速度45, 90, 135, 180, 225, 270 sec^{-1} で30分間連続的に回転トルクを測定した場合の結果を示す。測定容器内が空の場合および蒸留水の場合と比較して、剪断速度の増加に対する回転トルクの上昇がよく対応するが、剪断速度180 sec^{-1} 以上になると回転トルクの上昇の程度が低くなった。また、時間の経過に伴ってやや回転トルクの低下する傾向が見られた。低剪断速度において約15分の周期で回転トルクの増減が認められた。

図3-6に各種溶液を用いて各剪断速度における回転トルクを測定し、プロットを行って

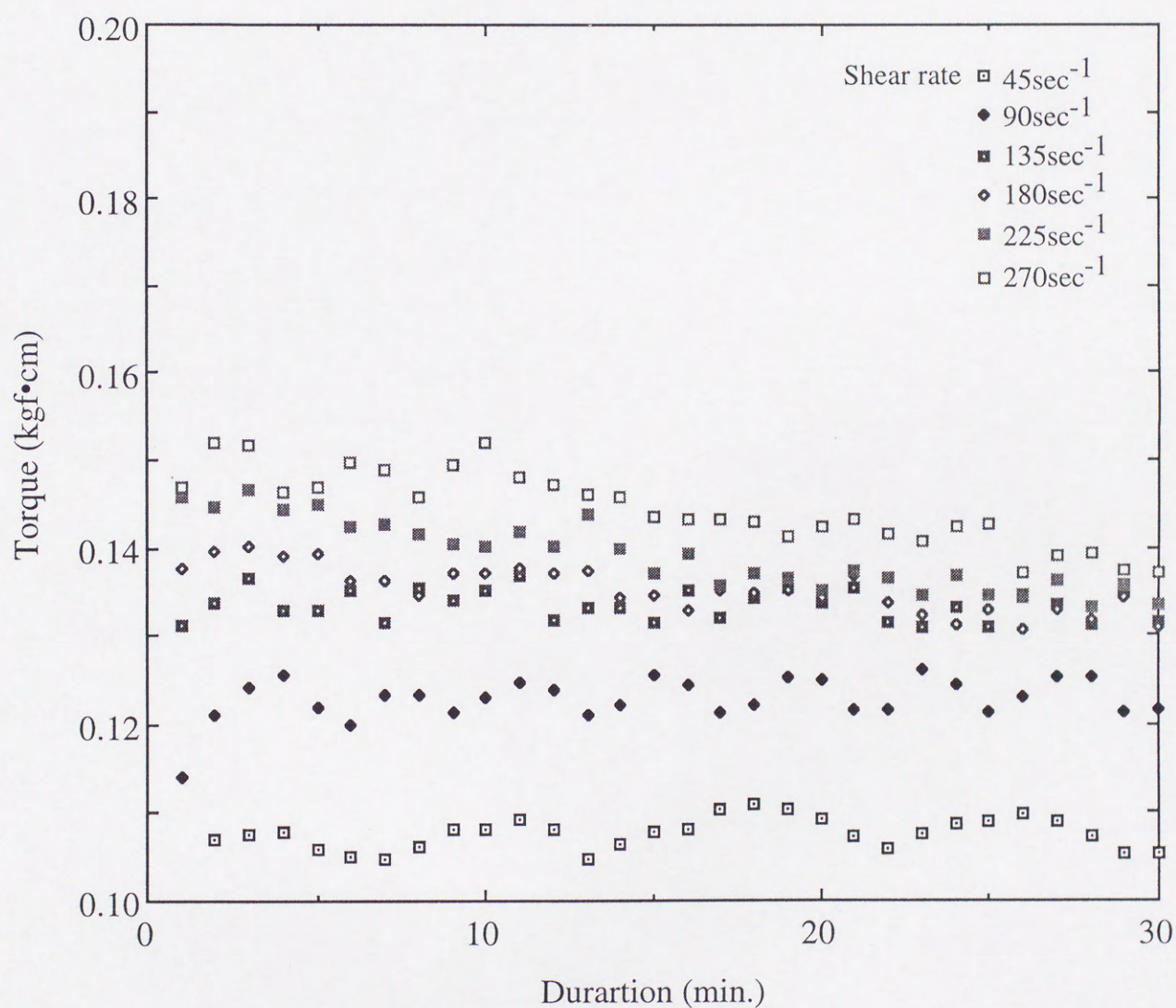


図3-3 ロータ空転時の各剪断速度における計測トルクの経時変化

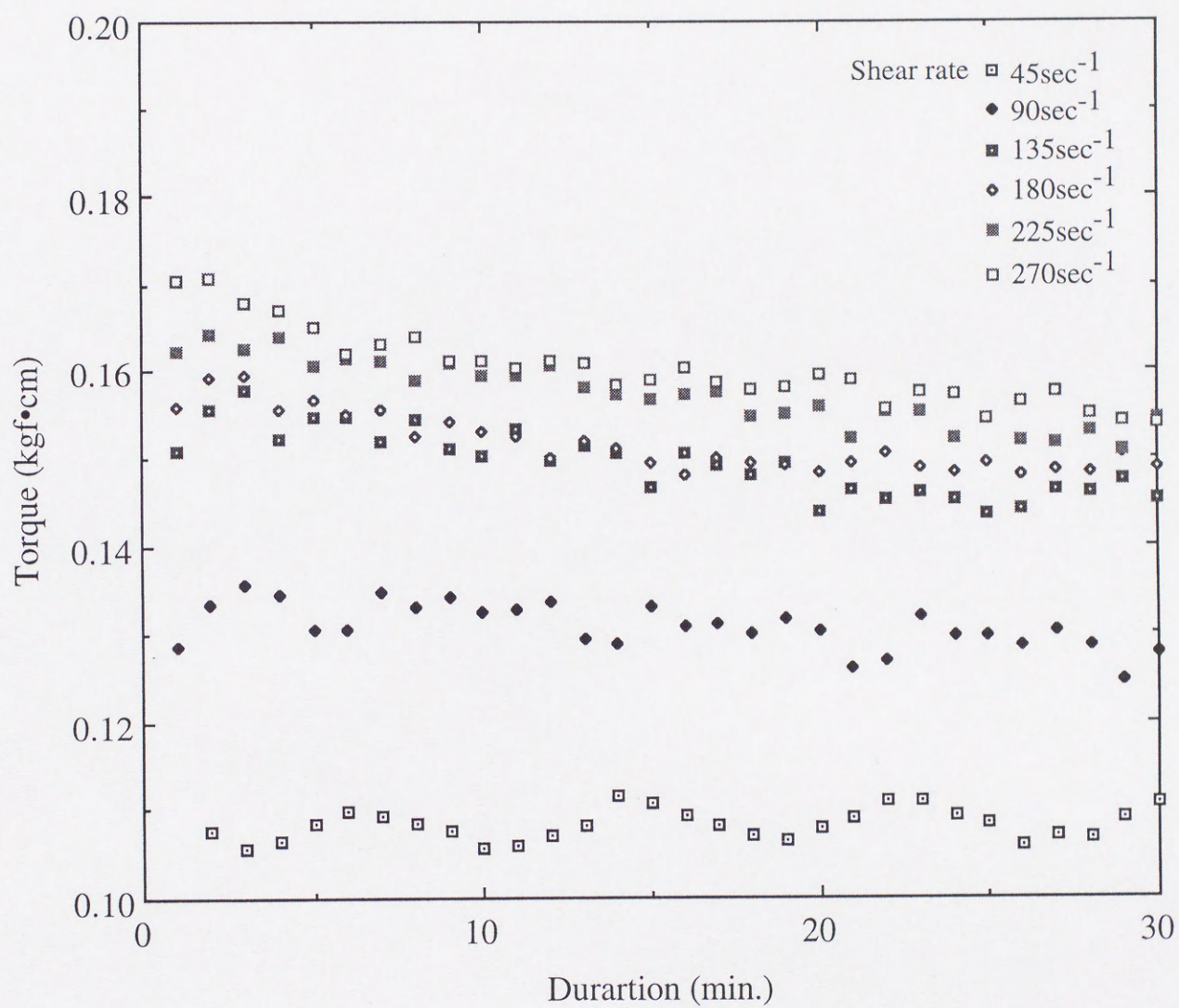


図3-4 蒸留水による各剪断速度における計測トルクの経時変化

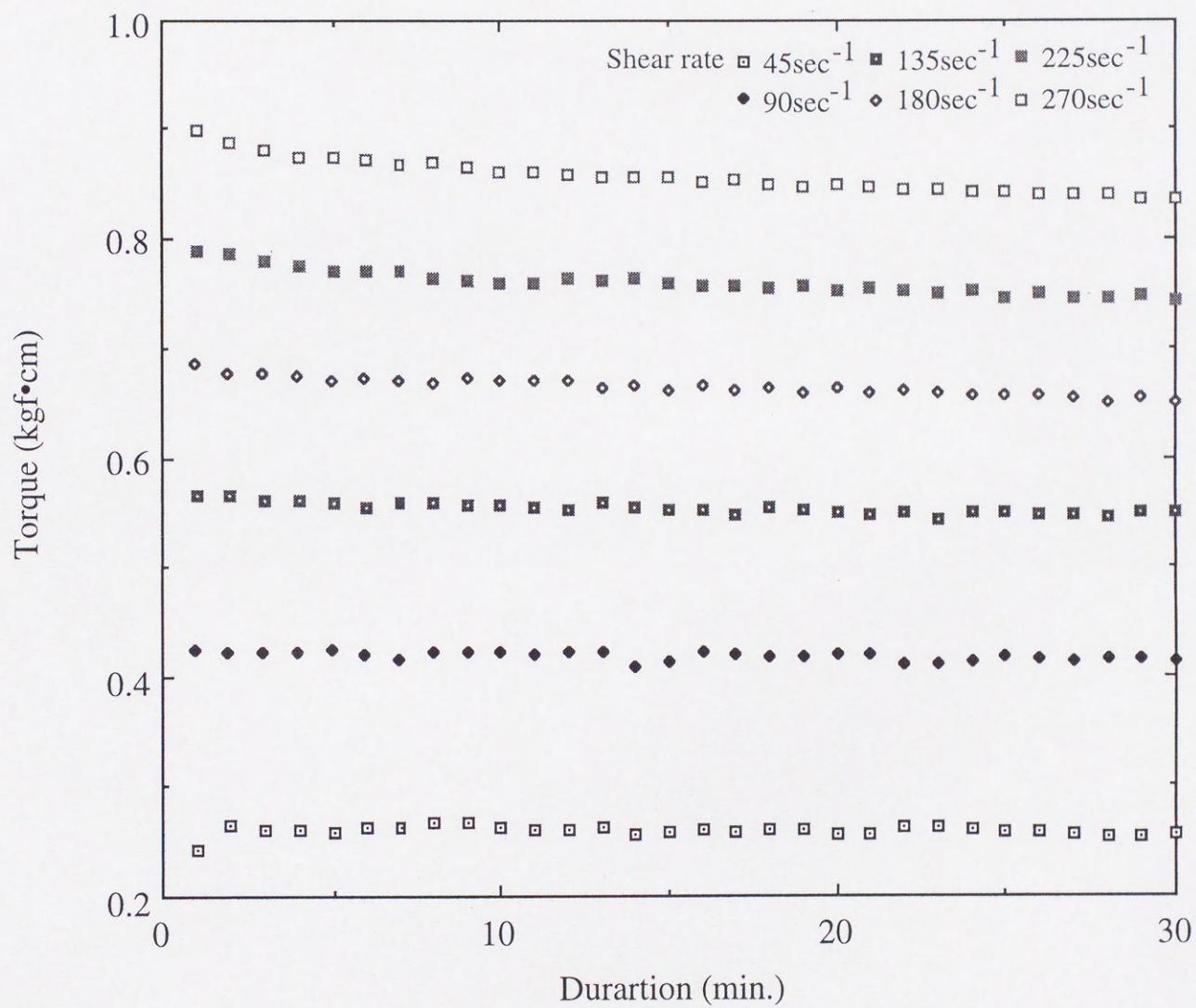


図3-5 100%グリセリンによる各剪断速度における計測トルクの経時変化

剪断速度に対する回転トルク増加を直線近似した場合の結果を示す。これによると、剪断速度の増加に対する回転トルクの増加率 ($\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$) は、それぞれ、100%グリセリン： 12.2×10^{-4} 、90%グリセリン： 5.28×10^{-4} 、80%グリセリン： 2.86×10^{-4} 、75%グリセリン： 2.65×10^{-4} 、50%グリセリン： 2.63×10^{-4} 、100%エチレングリコール： 1.94×10^{-4} 、ボーリング用泥水： 1.85×10^{-4} 、ヘクトライト原料スラリー： 1.69×10^{-4} 、蒸留水： 1.23×10^{-4} 、ブランク： 0.93×10^{-4} であった。また図3-6で求めた各溶液の剪断速度の増加に対する回転トルクの増加率を横軸に、実測した粘度を縦軸にプロットした結果を図3-7に示す。このプロットの直線近似による近似式は

$$\mu = -85.929 + 57.425 \left(\frac{\Delta t}{\Delta s} \right) \dots (3-1 \text{ 式})$$

である。ここで μ は粘度 (cP)、 Δt および Δs はそれぞれ回転トルクと剪断力の変化量を示す。この式を用いることによって、各種溶液の粘度を求めることが可能であると考えられる。しかし、問題点も見受けられ、100%エチレングリコールから100%グリセリンまでの比較的高粘性の溶液に対しては対応を示すが、粘性が5cP以下の溶液に対しては近似式からはずれる傾向がある。このことは、粘性値を求める場合には5cP以下は不正確であることを示している。

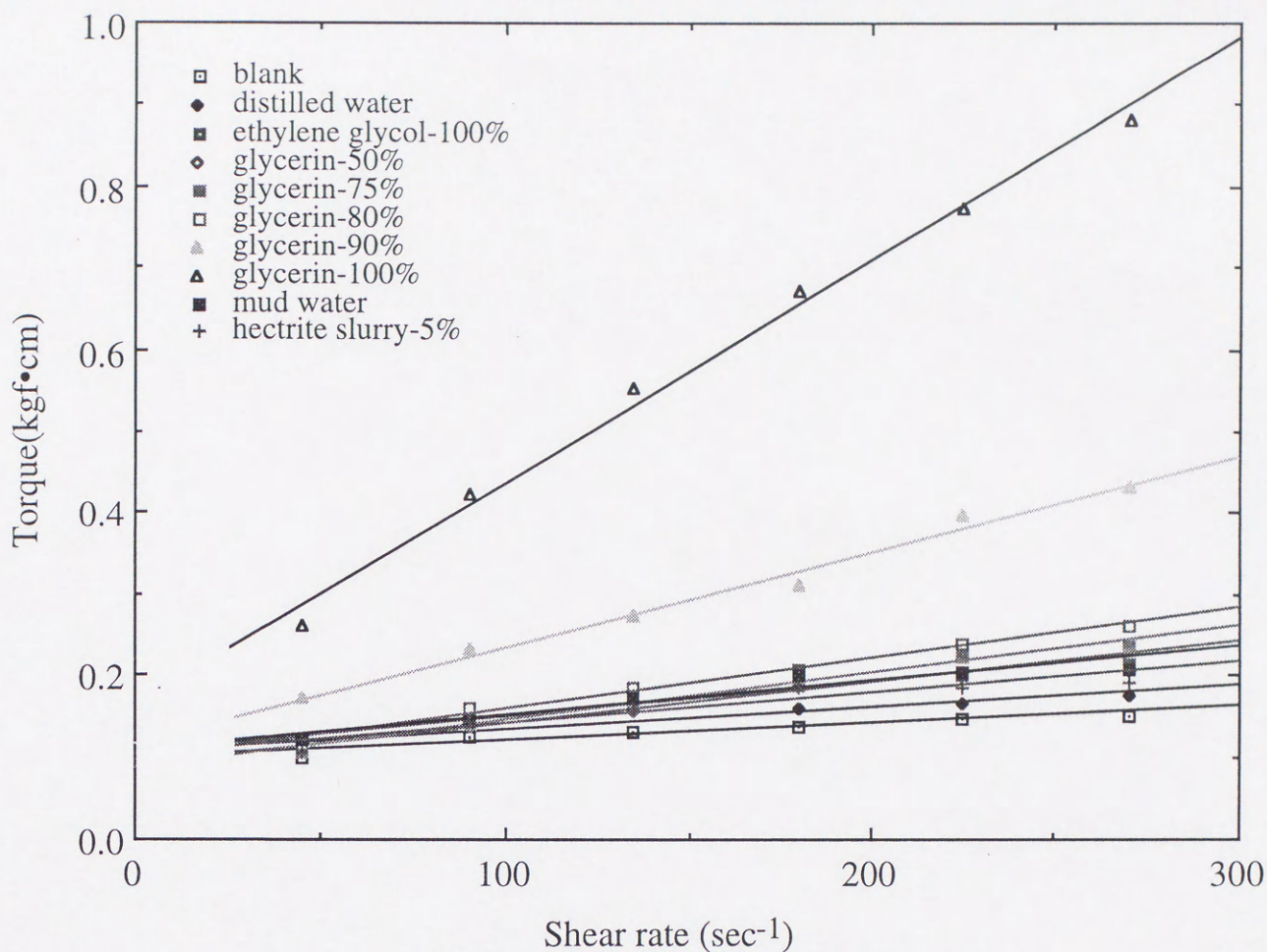


図3-6 各種溶液による各剪断速度と計測トルクの関係

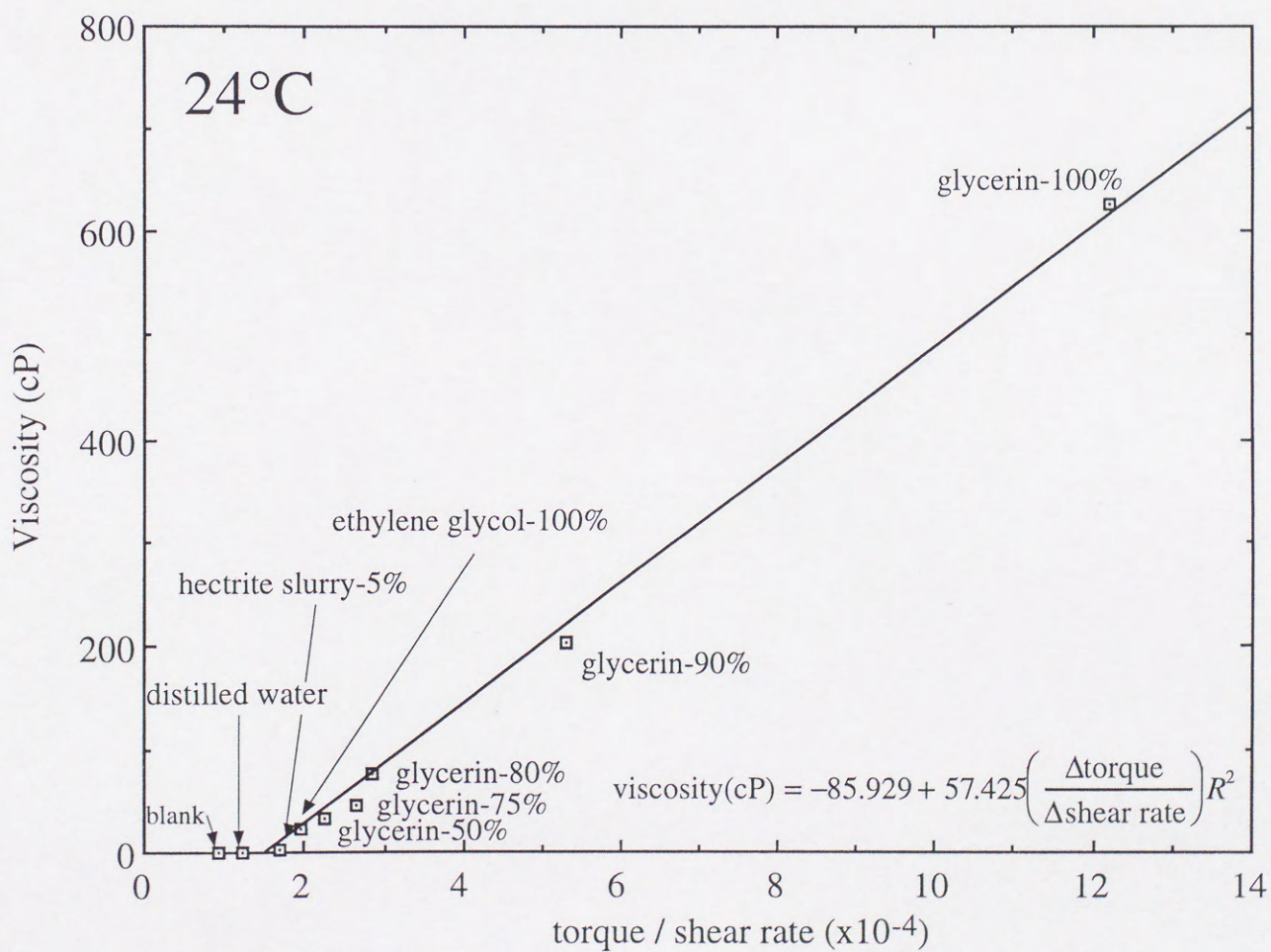


図3-7 各種溶液による計測トルク/各剪断速度とE型粘度計による粘性値との関係

3-4. 泥水および粘土原料スラリーを用いた昇温時の粘性測定

3-4-1. 実験方法

蒸留水, 100%グリセリン, 実際の地熱井ボーリングで使用されている泥水 (マッコージェル・ポリパック・テルナイト混合溶液), さらに2章で使用した2・4・8%ヘクトライト原料スラリー, 0.05mol/dm³-NaOH水溶液に分散させたトスダイト4%スラリーを使用した. これらの溶液80dm³を測定容器内に封入し, グリセリンの場合のみ室温から140℃, 他の溶液の場合は室温から250℃まで昇温しながら回転トルクを測定した. 回転トルクの測定については, 連続測定の場合には剪断速度45, 90, 135, 180, 225, 270sec⁻¹いずれかで実験終了時まで連続的に回転トルクの計測をおこない, 各剪断速度における回転トルク測定の場合には, 剪断速度45sec⁻¹で連続回転させたまま昇温し, 測定点において温度を固定した後に剪断速度を変化させ各剪断速度で1分間の測定をおこない平均値を求めた. 実験時の昇温曲線を図3-8に示す.

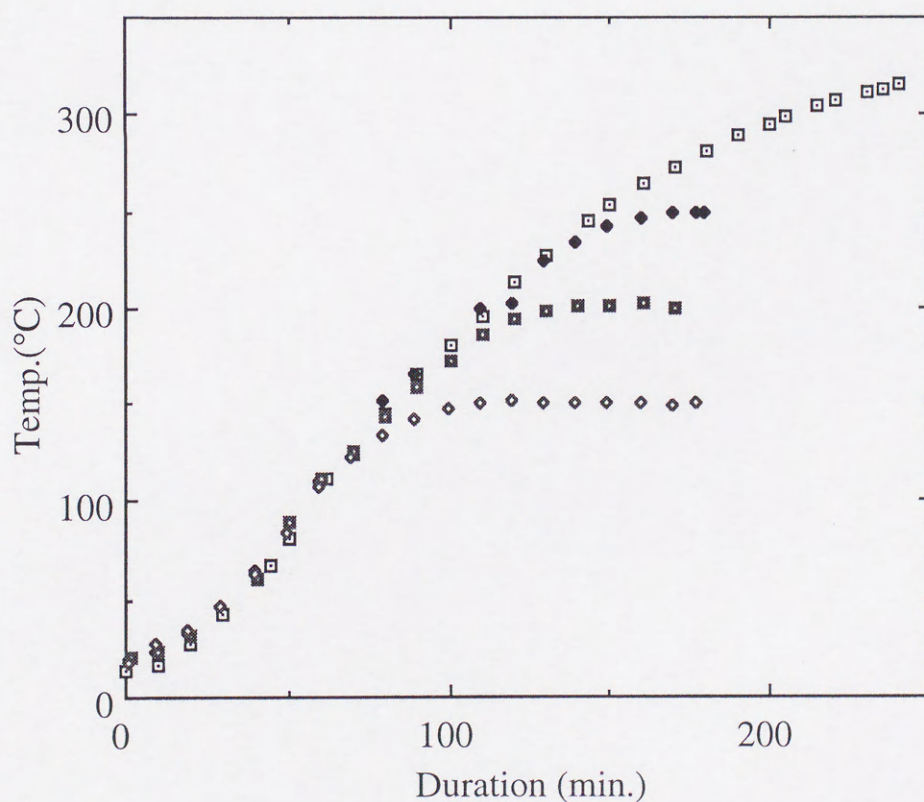


図3-8 測定用オートクレーブの昇温曲線

3-4-2. 実験結果

3-4-2-1. 予備実験

図3-9に蒸留水を用いて剪断速度45, 90, 135, 180, 225, 270 sec^{-1} で室温から昇温させた場合の回転トルク計測結果を示す。これによると温度が上昇するにつれて、回転トルクは低下するが200 $^{\circ}\text{C}$ 以上になると、各剪断速度における回転トルクが大きくばらついた。また、270 sec^{-1} では50 $^{\circ}\text{C}$ から150 $^{\circ}\text{C}$ にかけてトルクの低下が少なくなる現象が見られた。

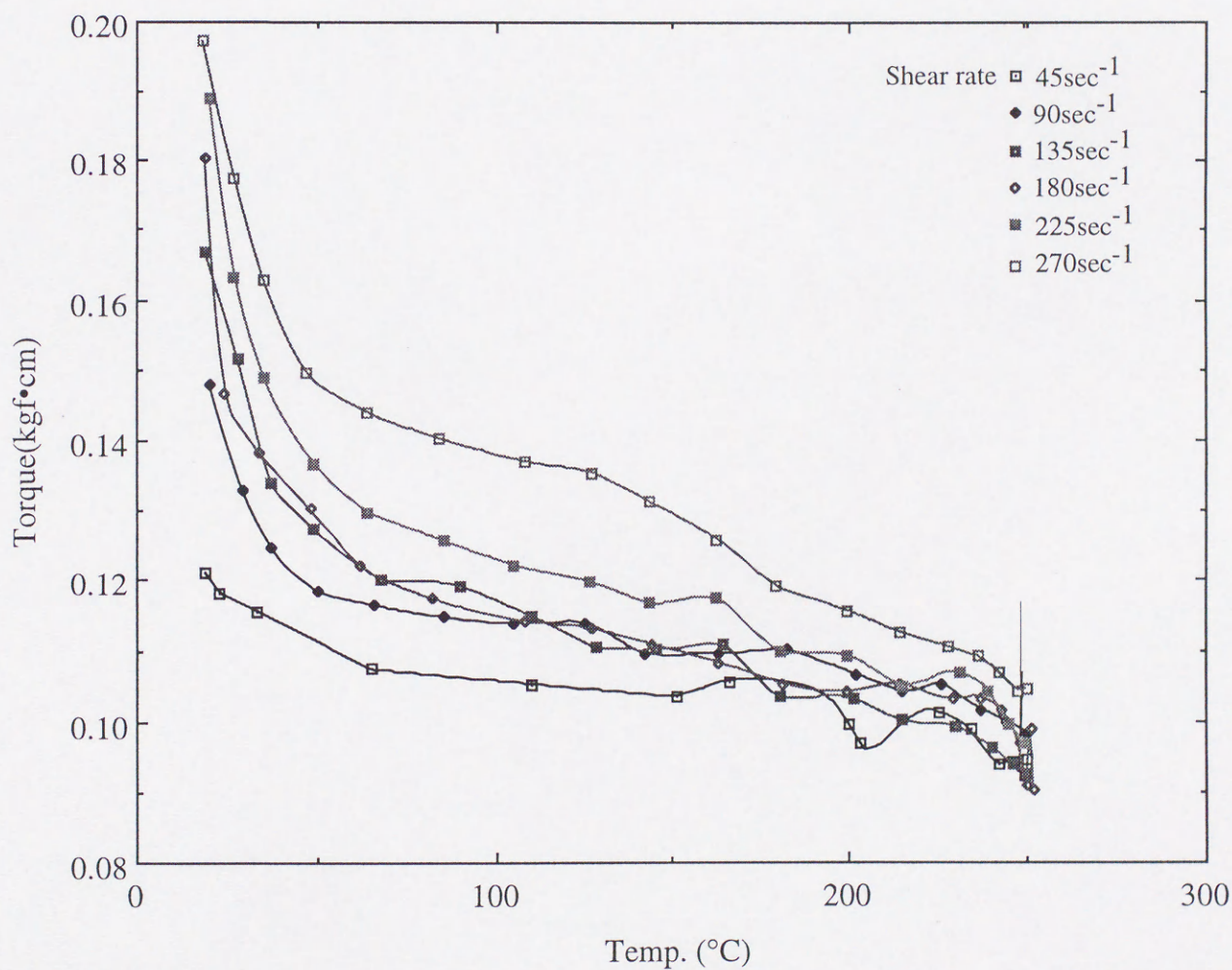


図3-9 蒸留水の昇温時における各剪断速度での計測トルク変化

図3-10に100%グリセリンを用いて、140℃まで昇温させた場合の結果を示す。これによると、温度が上昇するにつれて回転トルクは低下し、また、剪断速度の増加に対する回転トルクの増加も対応する。また、各温度における粘性（化学便覧）と比較するために、20℃から100℃において各剪断速度で回転トルクを測定した結果を図3-11に、また、これによって得られた剪断速度に対する回転トルク増加の傾きを用いて、3-1式に代入して粘性を求めたものを図3-12に示す。この結果によると、20℃の場合の実測値が文献値と大きく異なるが、25℃以上ではほぼ文献値と一致する。このことから、水熱条件下における粘性の追跡が可能であると考えられる。

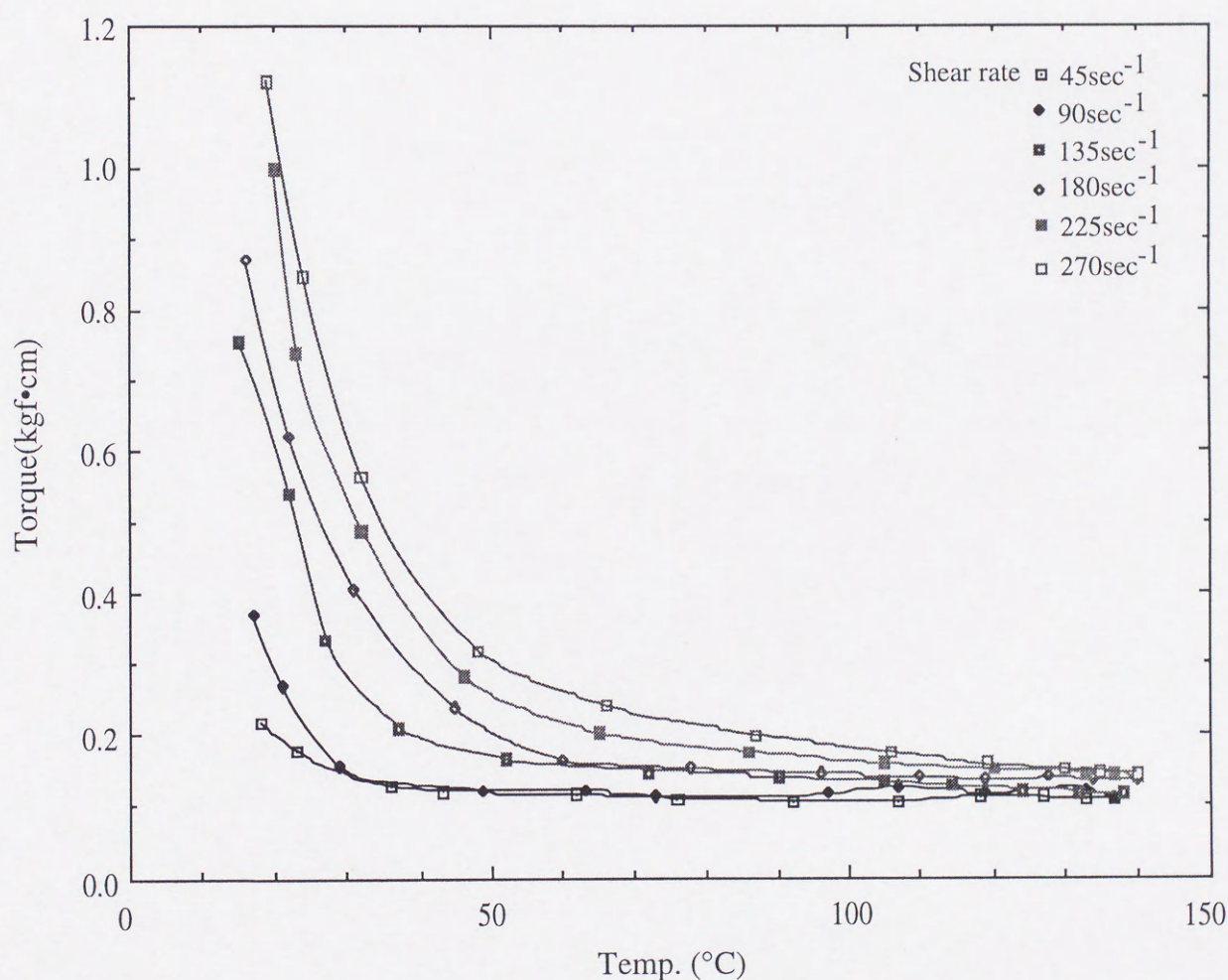


図3-10 100%グリセリンの昇温時における各剪断速度での計測トルク変化

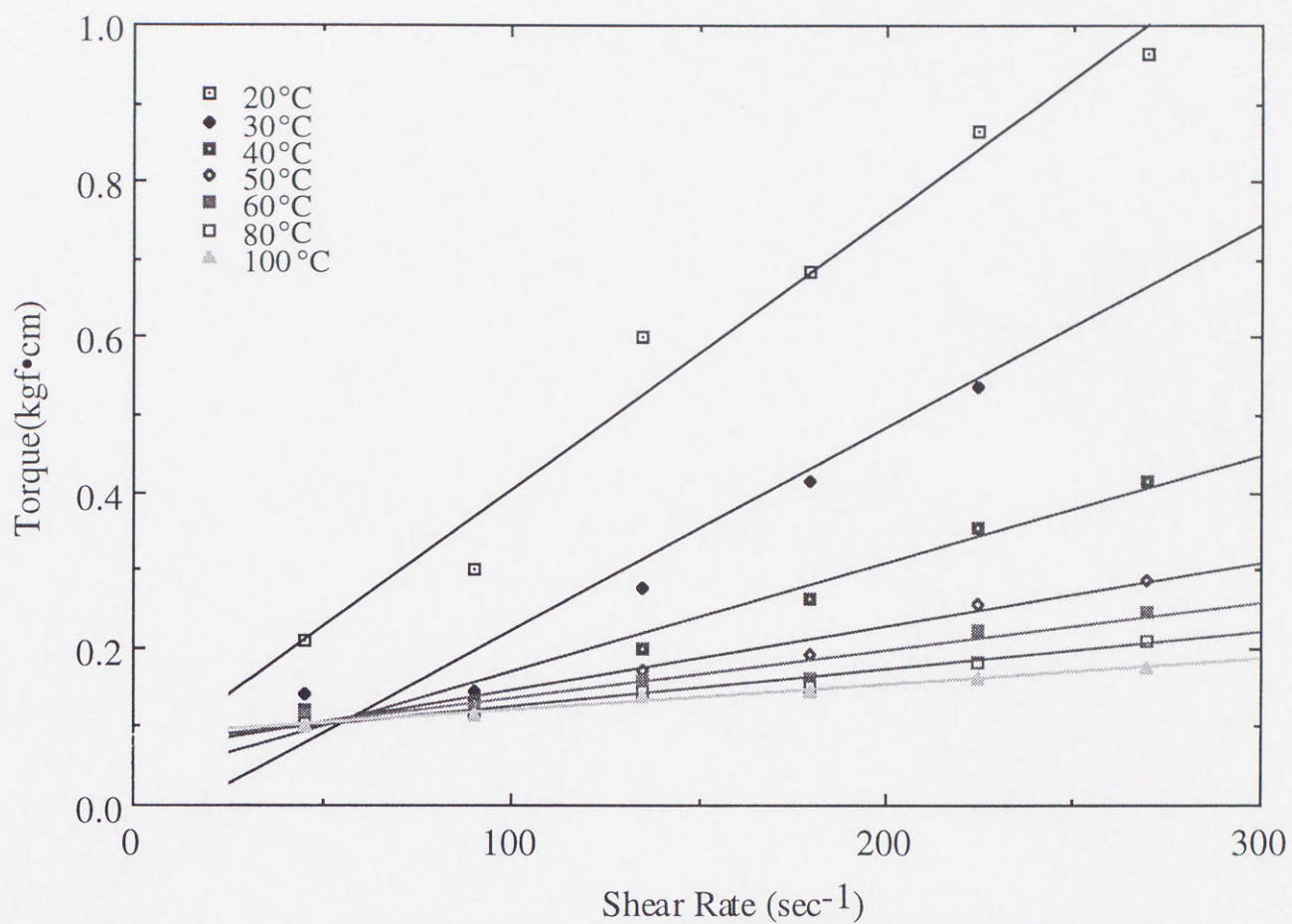


図3-11 100%グリセリンの各温度による剪断速度と計測トルクの関係

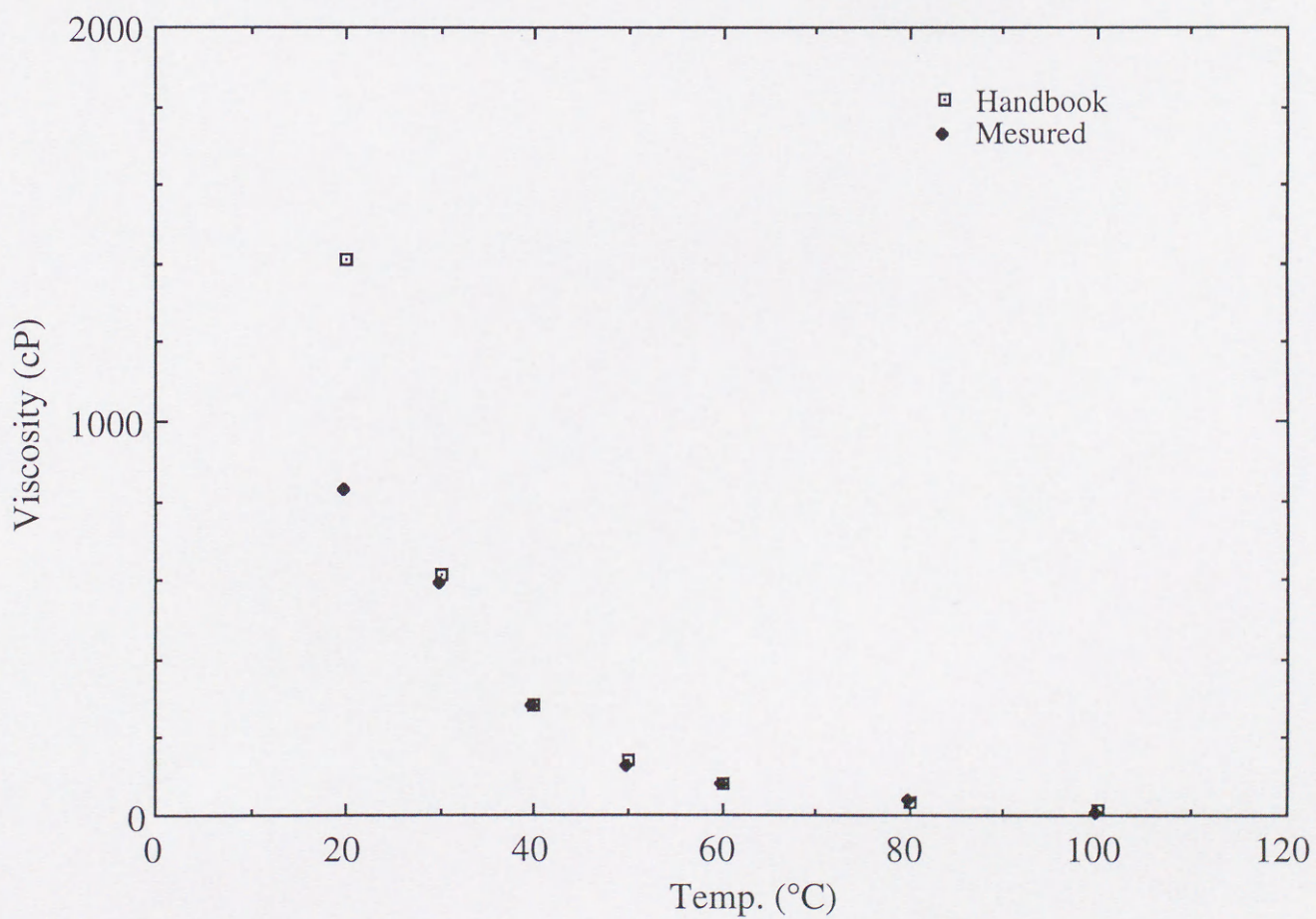


図3-12 図3-11と図3-7より求めた各温度における100%グリセリンの実測値と文献値 (化学便覧)

3-4-2-1. ボーリング用泥水

図3-13に地熱井ボーリングで使用されているボーリング用泥水（マッコージェル・ポリバック・テルナイト混合液，比重1.06，pH9，ファンネル粘性44）を用い，室温から250℃まで昇温した結果を示す．剪断速度は 135sec^{-1} で連続的に回転トルクを測定した．比較のために同一条件で測定した蒸留水の結果も併せて示す．これによると，50℃付近までは徐々に回転トルクが低下するが，50℃以上ではそれ以上の回転トルクの低下は起こらず，この状態が約220℃まで持続する．その後は急激に回転トルクが減少し，測定粘性の低下が起こったことを示す．回転トルクが低下しない状態，つまり粘性が低下しない約220℃までの挙動はFann Viscometer Model50で測定されたボーリング用泥水の粘性挙動と対応するが（沖野，1984），沖野の結果によると，これ以上の温度域では温度上昇にしたがって，粘性は急激に増大する．この違いは，昇温速度，剪断速度等の違いによると考えられる．また，図3-14に実験前後の泥水の様子を示すが，実験前の泥水と比較して，実験終了後の泥水は固形分が多くなっていることが判る．このことから，高剪断速度を得るためにロータと外壁間の距離が小さい場合には，隙間に固形物が侵入しロータあるいは外壁との接触による見かけ剪断力の増加があるためと考えられる．しかし本装置の場合では，220℃付近で泥水の変質による固形分の増加とともに2相分離により測定ロータには粘土分の少ない上ずみ液が接触している状態となっており，見かけ上の粘性低下が生じていると考えられる．図3-15には200℃において各せん断速度における回転トルクをプロットしたものを示すが，この傾きから計算される粘性は2から3cPであった．

マッコーゲル (MIゲル)	比重 1.06
ポリパック (MIゲル)	FV 44
テルナイト (G-500S)	pH 9

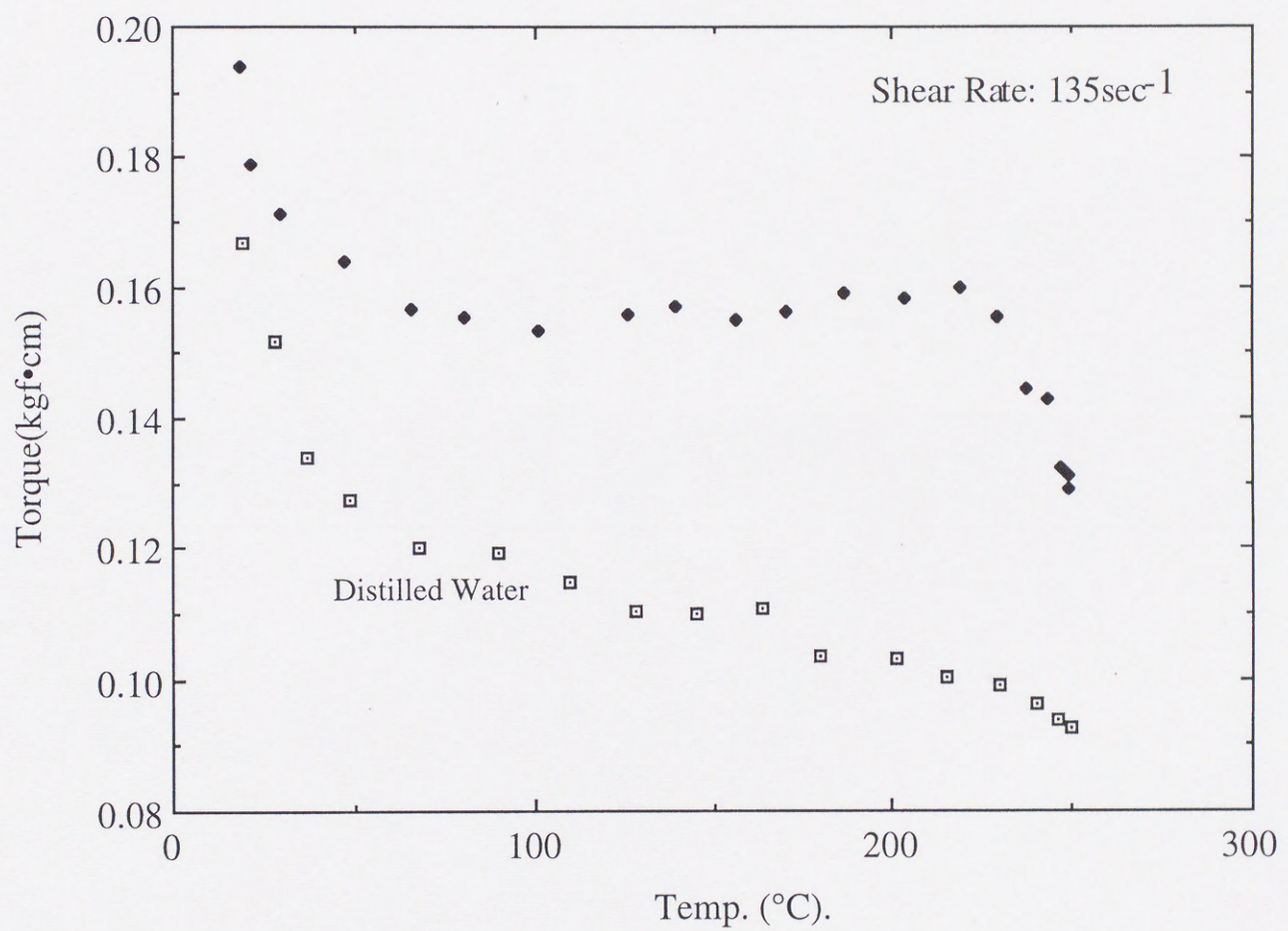


図3-13 ボーリング用泥水の昇温時における計測トルクの変化

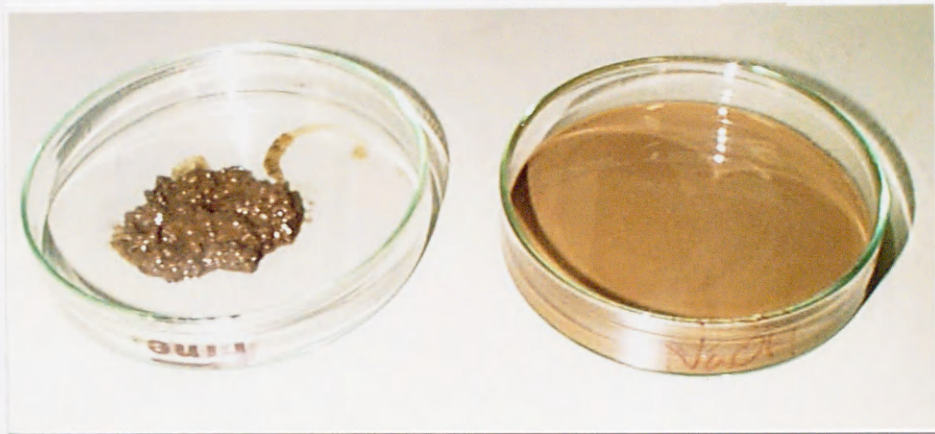
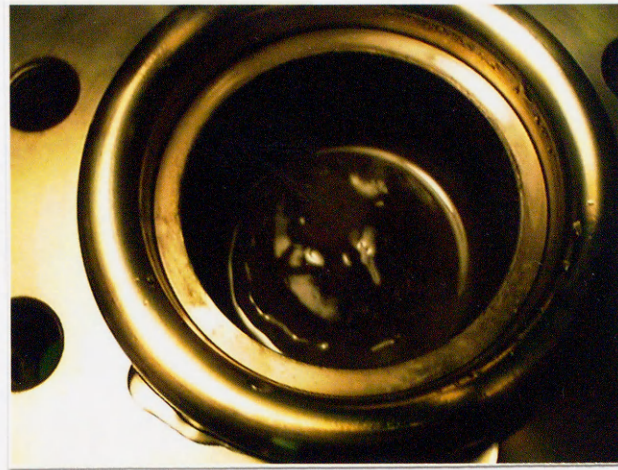


図3-14 実験開始前（写真右）および終了後の泥水（写真左）の様子
写真上は実験終了直後のオートクレーブ内の様子

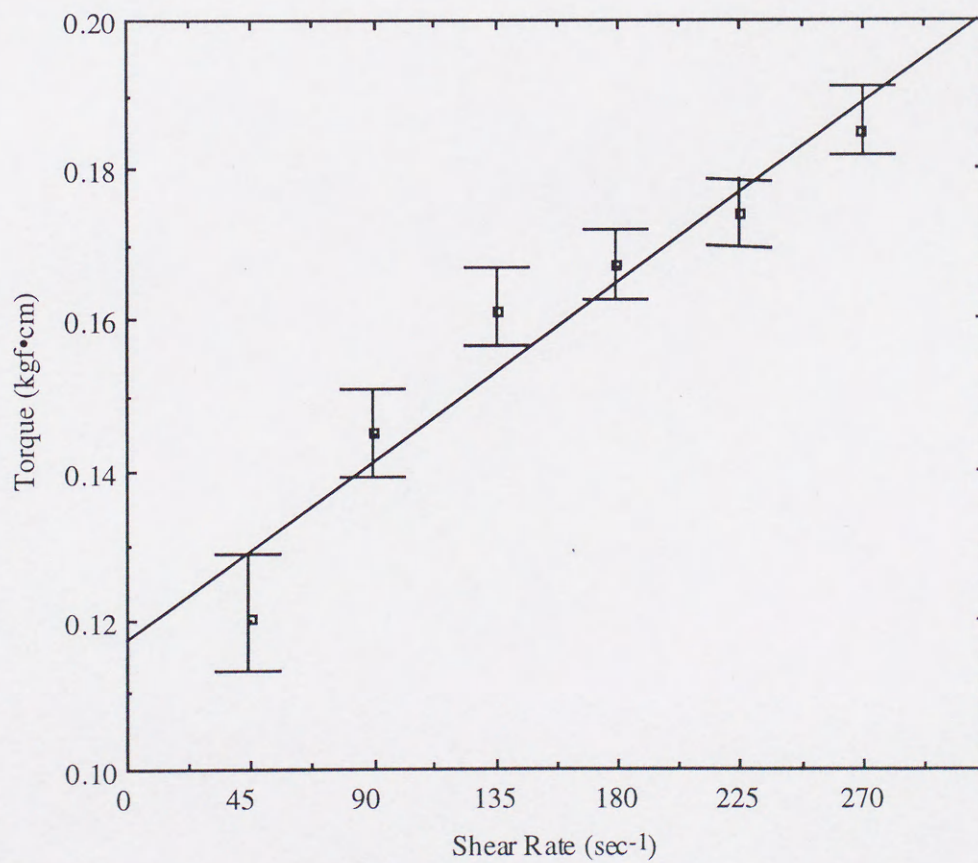


図3-15 ボーリング用泥水の200°Cにおける剪断速度と計測トルクの関係

3-4-2-2. ヘクトライト

図3-16に2章で使用したヘクトライト原料スラリーを濃度2, 4, 8%に調整したものを、室温から250℃まで昇温した結果を示す。剪断速度は 135sec^{-1} で連続的に回転トルクを測定した。比較のために同一条件で測定した蒸留水の結果も併せて示す。まず、2%ヘクトライト原料スラリーの場合、温度の上昇にしたがって回転トルクは低下する。しかし、蒸留水の場合ほどには低下せず、150℃より高い温度では回転トルクの変化はない。4%ヘクトライト原料スラリーの場合には50℃付近までは回転トルクの低下を示す。その後120℃付近までは回転トルクの変化は観察されないが、140℃以上になると急激に回転トルクが増加し、この状態が160℃付近まで続いた。さらに温度が上昇すると、再び回転トルクの低下が観察され、この状態が250℃まで続いた。8%ヘクトライト原料スラリーの場合には、50℃付近まで回転トルクの低下を示すが、その後110℃付近までは回転トルクの低下が観察されない。しかし、120℃付近から回転トルクが増加しはじめ、この状態が180℃付近まで続いた。さらに温度が上昇すると再び回転トルクの低下が観察された。これらの結果はバッチ式オートクレーブによるヘクトライト結晶化の温度とほぼ対応していることが判った。

図3-17に濃度8%のヘクトライト原料スラリーを用い、150℃、200℃、250℃において剪断速度 135sec^{-1} で連続的に回転トルクを測定した場合の結果を示す。まず、150℃の場合には時間経過に伴って回転トルクが緩やかに低下する傾向があるが、図3-15と比較すると、温度を上昇した場合のような回転トルクの急激な低下は観察されなかった。200℃の場合は、実験開始直後からゆるやかに回転トルクが低下し、100分後には250℃の場合とほぼ同じ回転トルクを示した。また、250℃の場合には実験開始直後に急激な回転トルクの低下を示すが、その後は回転トルクの変化が観察されなかった。これらの結果から、150℃の場合には結晶化が進まず、200℃では、結晶化が進行している状態を、250℃では結晶化が終了した状態を観察していると考えられる。図3-18に2, 4, 8%濃度のヘクトライト原料スラリーをバッチ式オートクレーブを用いて100, 150, 200℃、2時間で反応させた場合の生成物を示すが、原料スラリーの濃度が上がるほどゲル状生成物が生成する温度が低下し、また、反応温度が上昇するにしたがってゲル化が進行していることが判る。

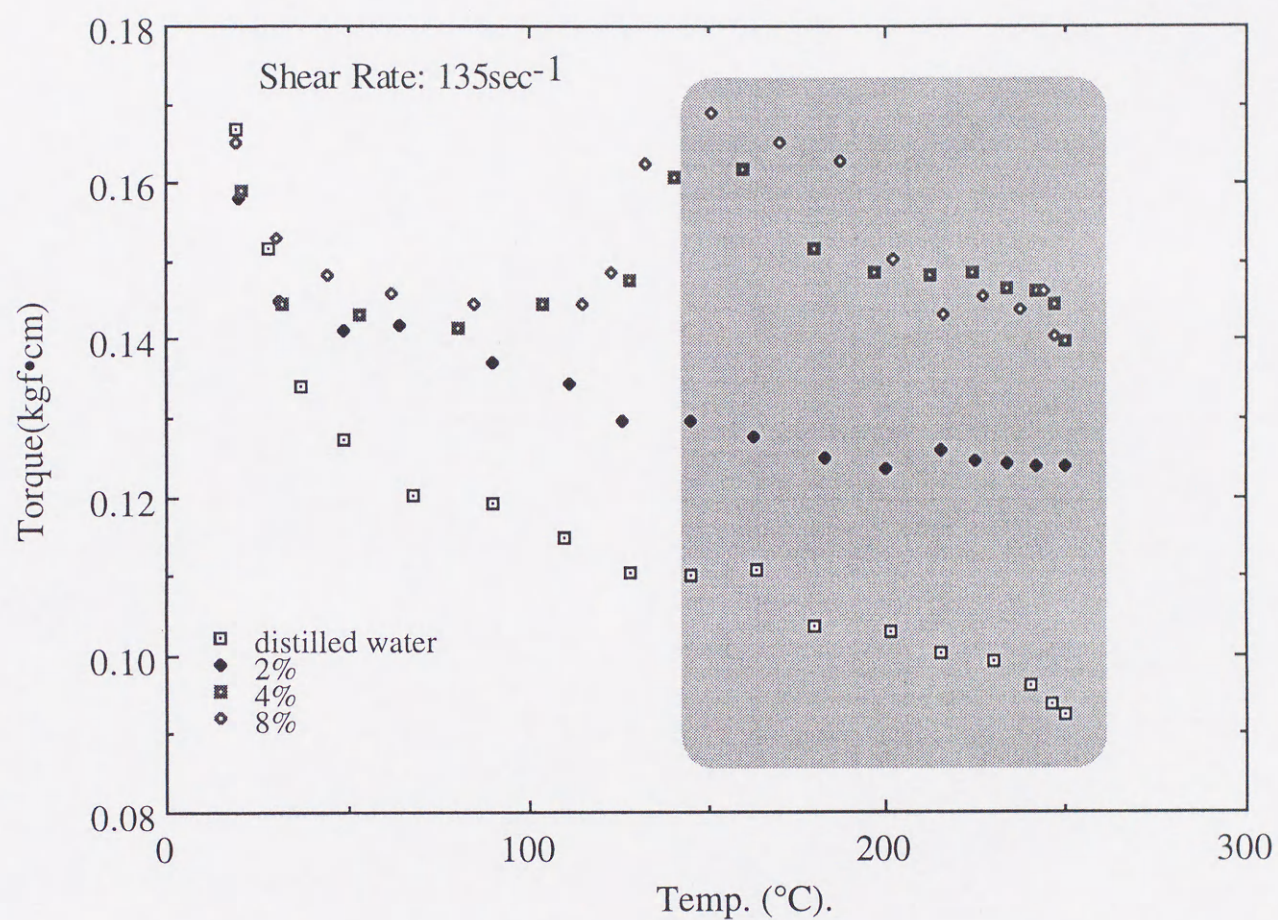


図3-16 各濃度ヘクトライト原料スラリーの昇温時における計測トルクの変化
(網部分はヘクトライトの合成温度域)

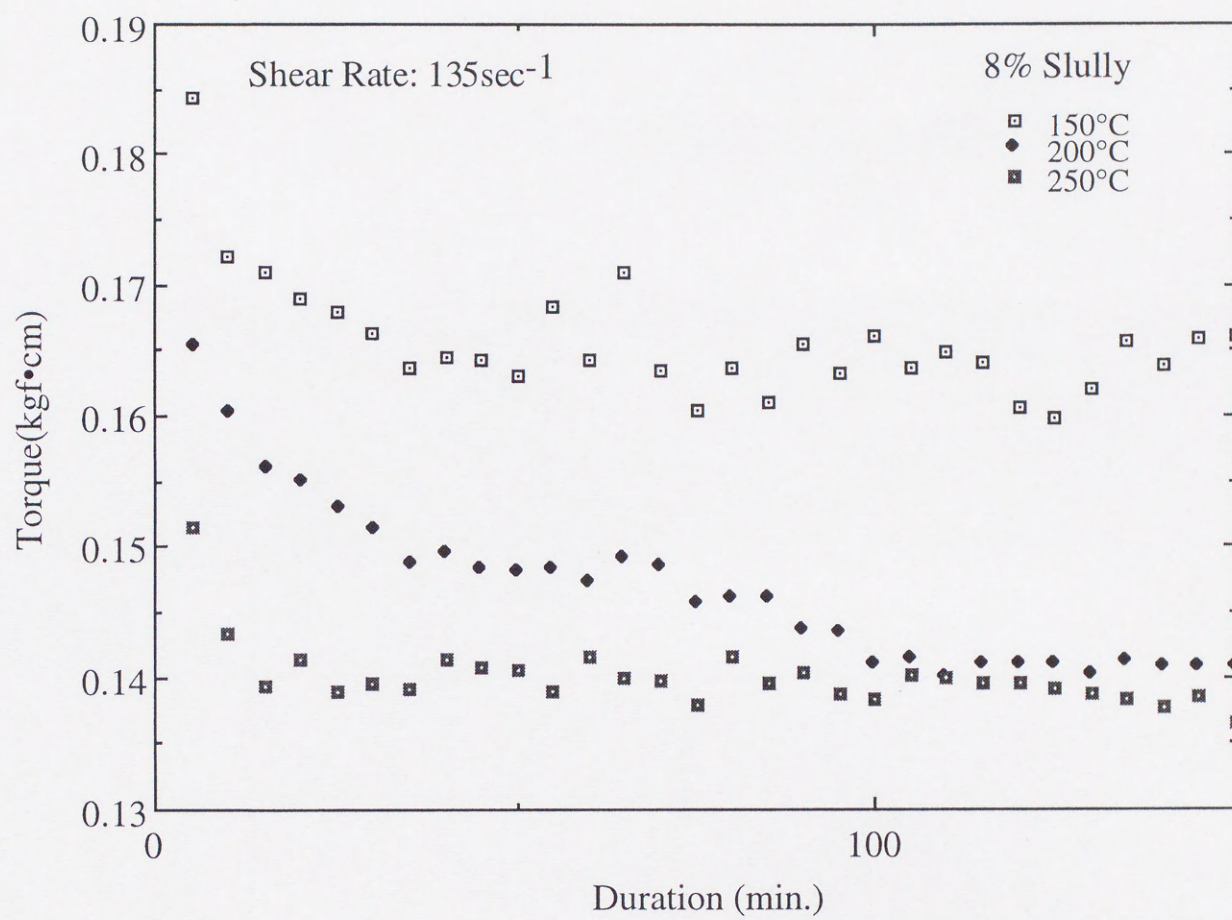


図3-17 8%ヘクトライト原料スラリーの各温度における計測トルクの経時変化

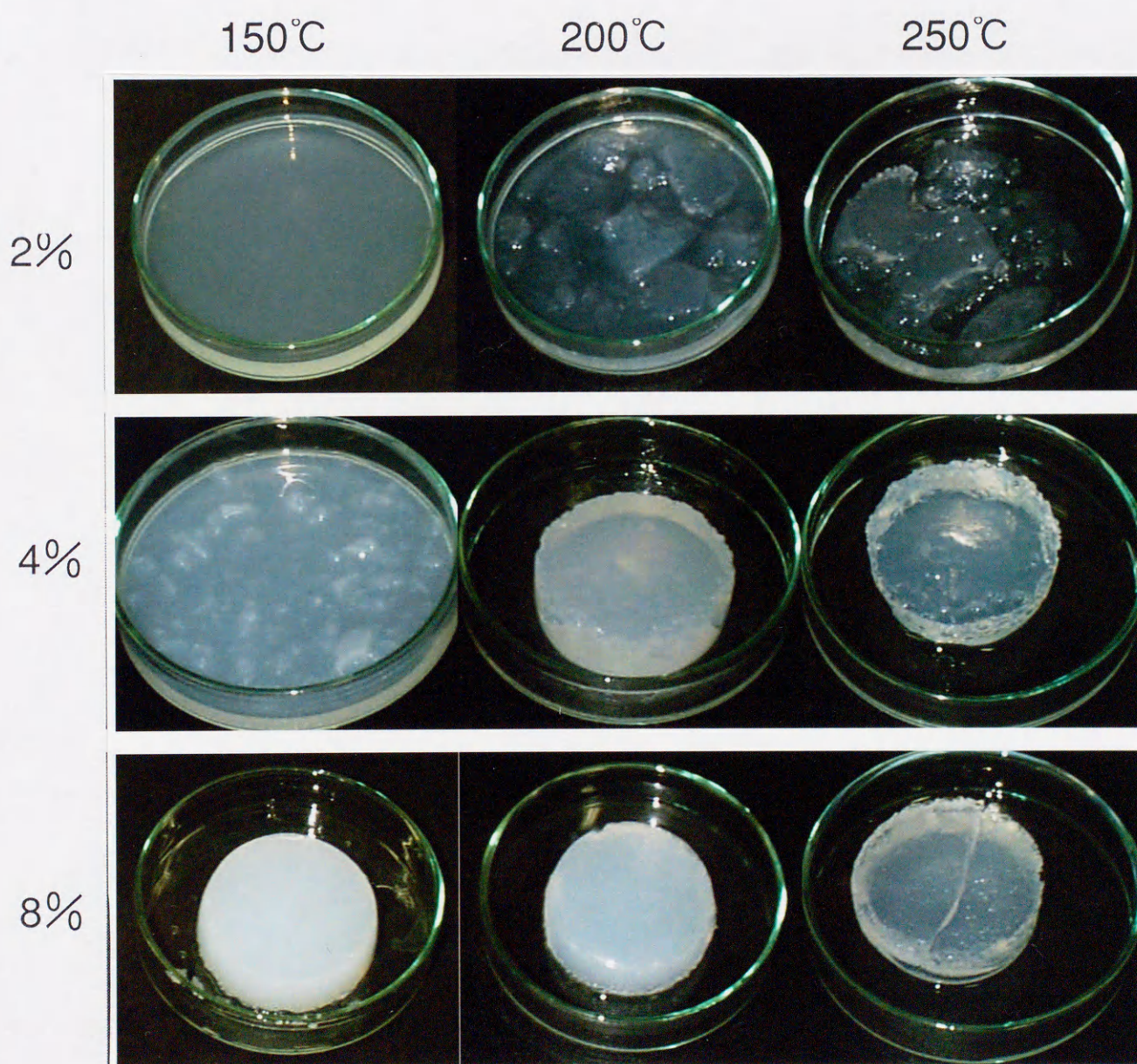
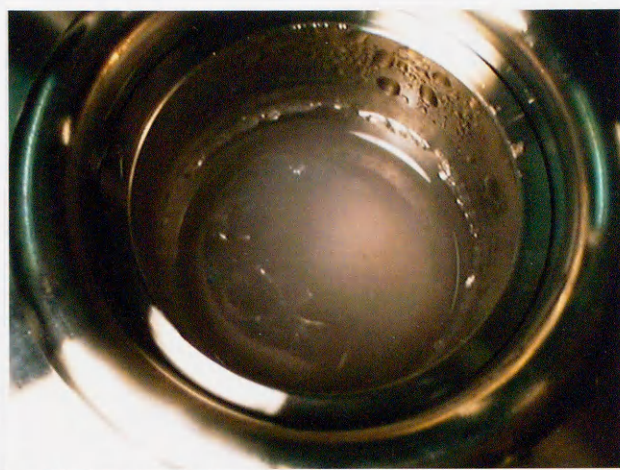


図3-18 実験終了直後のオートクレーブ内の様子（写真上）と
バッチ式オートクレーブによる各濃度ヘクトライト原料スラリーの生成物（写真下）

3-4-2-3. トスダイト

図3-19に未磨砕Li- トスダイトを 0.05mol/dm^3 -NaOH水溶液に分散させ、4%スラリーとしたものを用いた場合の結果を示す。150℃付近までは蒸留水と変わらない回転トルクを示す。しかし160℃付近から回転トルクの上昇が観察され、220℃付近までこの状態が続く。さらに温度が上昇すると再び回転トルクの低下が観察された。この結果は、バッチ式オートクレーブを用いた場合、膨潤性Li- トスダイトが生成する温度と対応しており、この回転トルクの上昇は、Li- トスダイトの膨潤によるものと考えられる。

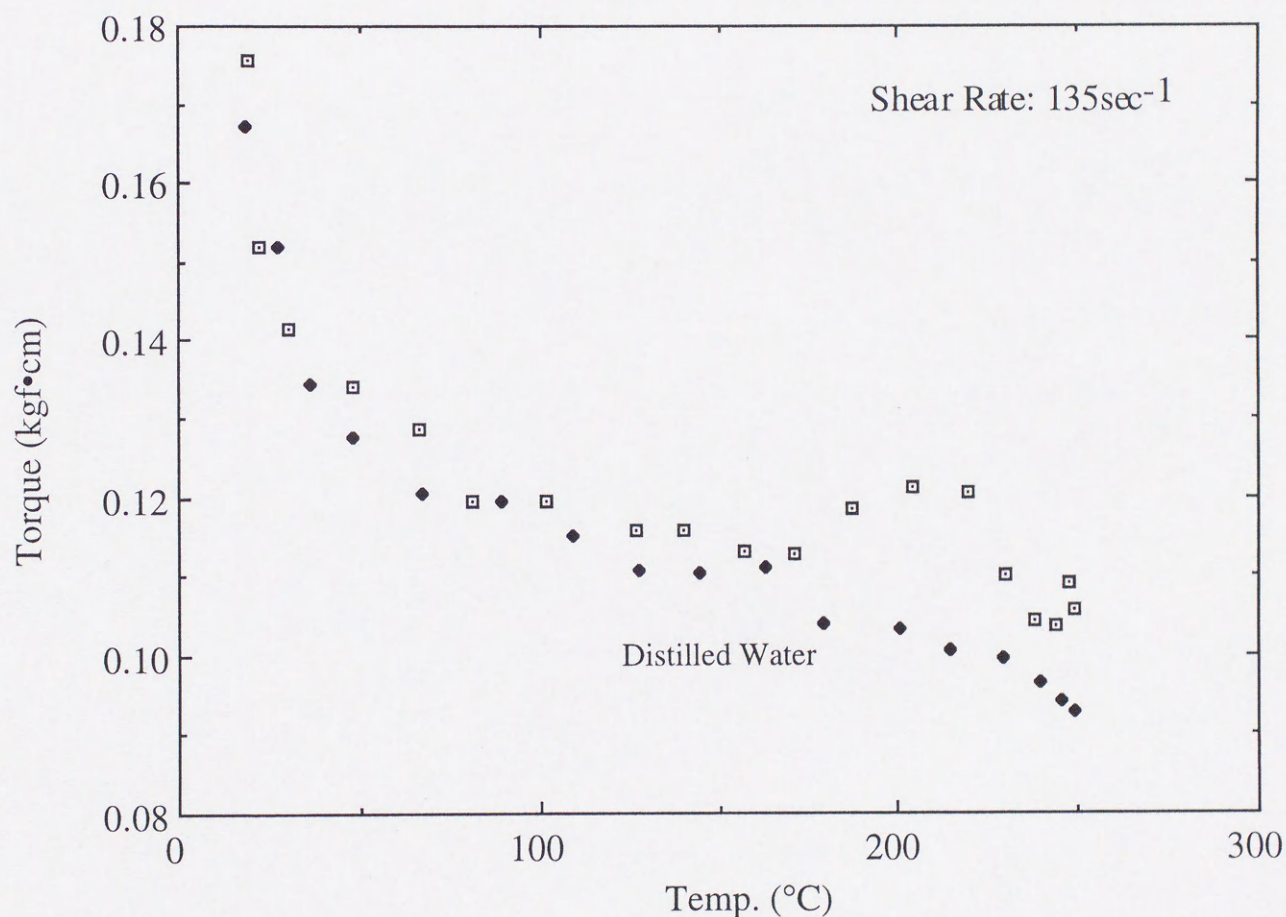


図3-19 0.05mol/dm^3 -NaOH溶液に分散させたトスダイト4%スラリー昇温時における計測トルク変化

3-5. 考察

3-3-2節では各種溶液を用いて、常温における粘性測定を試みた。その結果、図3-3から図3-5に見られたような、装置自体の特性によると考えられる回転トルクの増減が観察されるが、同一溶液における剪断速度と回転トルクの関係および粘性の実測値から、ほぼ粘性が測定できたと考えられる。しかしながら、低剪断速度や低粘性溶液の場合には、粘性が測定できているとはいいがたく、本装置における粘性測定の限界値は5cP程度であると考えられる。

次に水熱条件下における粘性の追跡であるが、グリセリンを使用した場合には図3-11および図3-12に示すように実測値と文献値は20℃の場合を除いてほぼ一致した。20℃の場合に実測値が文献値と一致しない理由については、実験開始温度が16℃から17℃であり、温度調整用の熱電対が測定容器の上部にあるために、実際に測定された温度より測定部の方が温度が上昇していたためと考えられる。この場合を除くと、水熱条件下での粘性追跡をおこなうことが出来たと考えられる。ボーリング用粘土を使用した場合の結果からは200℃近辺までは良好な粘性傾向を示すが、220℃以上では、泥水自体の変質によって固形物が生成・沈殿を生じ、2相分離を起こしているために見かけ上の粘性が低下していると考えられる。

ヘクトライト原料スラリーおよびLi-トスダイトスラリーの場合には、粘性発現がほぼヘクトライトの結晶化およびLi-トスダイトの変質と対応した。しかし、4%および8%濃度ヘクトライト原料スラリーの場合には、160℃から180℃付近までは粘性が増加するが、より温度が上昇すると結晶化が進むにもかかわらず粘性は低下した。これはバッチ式オートクレーブを用いて各濃度のヘクトライト原料スラリーを用いて反応させた場合の生成物の結果から、150℃から180℃付近では粘性が高くなかつ流動性を持つ状態であるが、さらに結晶化が進むと生成したヘクトライトがゲル状状態になり、2相分離を起こすために見かけ上の粘性が低下したと考えられる。

3-6. 結言

本章では、水熱条件下における粘性測定装置を試作し、水熱条件下における粘土鉱物の生成あるいは変質に伴う粘性変化を観察した。この結果によると、地下高温き裂を粘土鉱物の生成および変質を利用して閉塞させようとする場合、ヘクトライトを用いる場合には、反応温度が150℃から180℃以上の領域で2相分離を起こす、つまり十分なゲル化をおこす温度領域での閉塞が可能であると考えられる。これは他の粘土鉱物にも適用できると考えられ、今回測定が行えなかったサポナイト、モンモリロナイトについては結晶化の進む200℃以上での閉塞が期待できる。トスダイトを用いる場合には0.05mol/dm³-NaOH水溶液を用いて200℃付近での閉塞が有望ではないかと考えられる。

以上のことは粘土鉱物の結晶化や変質に伴って粘性の発現、ゲル化が生じることを示しており、結晶化の速度、つまり反応温度、反応時間を制御することにより閉塞の制御をおこなえる可能性を示唆している。また、原料スラリーの濃度変化によっても粘性の高い領域が変化することから、閉塞の制御を原料スラリー濃度によって行える可能性を示唆している。

第4章 流通式オートクレーブを用いた粘土鉱物による高温地下き裂閉塞の模擬実験

4-1. 緒言

高温地下き裂の閉塞に関して、既存の技術では高温セメントあるいは高分子ポリマーを用いる逸泥対策技術が応用可能であると考えられる。セメンチングに関しては、基本的にポルトランドセメントを使用するために110℃以上でケイ酸二カルシウム水和物が生成し、強度特性の低下あるいは分解などが生じる。これを防ぐために各種の添加剤あるいはケイ石・フライアッシュ等のシリカ分を添加したものが高温セメントと呼ばれている（沖野, 1978 ; API, 1979）。

この中でも油井用高温セメントでクラスJセメントと呼ばれるものが最大の高温・高圧耐性を示しており、また地熱井セメントとしてはクラスGセメントにケイ酸質材料を混合した物が使用されている（沖野, 1981）。高分子ポリマーに関しては、常温では優れた特性を示すが、70℃以上の高温下ではポリマーの分解や剥離などの現象が生じる。また、耐熱性ポリマーも商品化されているが、耐熱温度が100℃から120℃程度であり、またクロム系の添加剤を添加するために環境への影響が懸念される（山口ら, 1993）。

本論で扱う粘土鉱物の合成および変質を利用した地下き裂閉塞の方法と既存技術を応用する方法との最も異なる点は、地下で閉塞作用を起こす際にき裂内の温度が主として関与する点である。すなわち、高温セメントや高分子ポリマーを高温き裂内に注入して特定の地点を閉塞させる場合には、閉塞させる地点までの距離・時間や温度を考慮し、地上で閉塞地点への到達に必要な硬化時間や温度特性を持つセメントスラリーあるいは高分子ポリマーを調製し注入する方法となる（島田, 1977）。この方法では、浅深度地点では有効であると考えれるが、大深度では必要な硬化時間が得られないなどの問題が出てくると考えれる。また、他にも特定地点を閉塞させるための方法としてパッカーを用いる方法やキャピラリーチューブを用いた方法（卯城ら, 1997）の応用も考えれるが、これも大深度では難しいと考えられる。これに対して、本論の方法では、き裂温度に依存するために大深度でも問題なく、また特定の温度以上の地点のみを選択的に閉塞させることが可能であるとも考えられる。

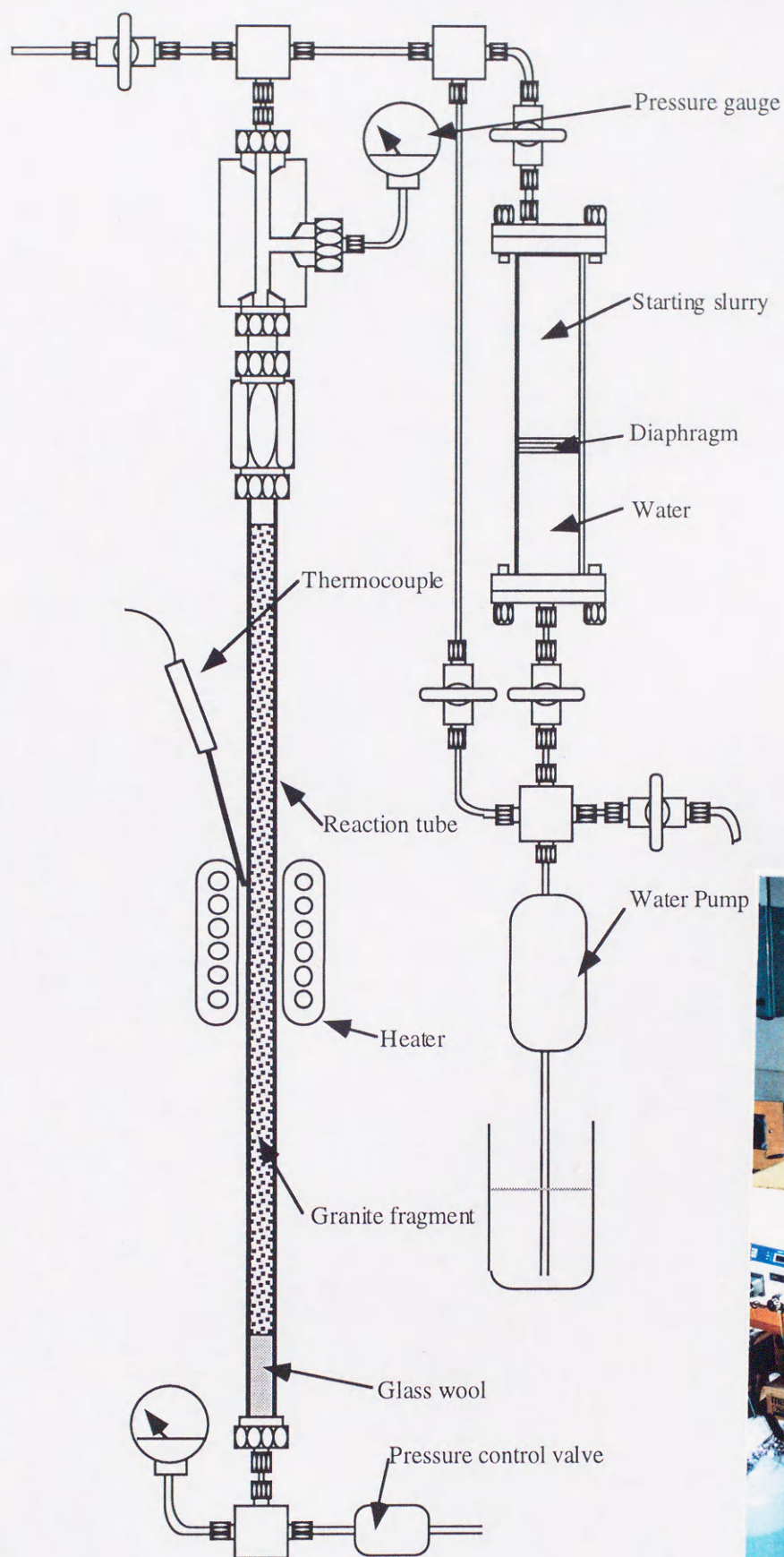
第2章および3章では、粘土鉱物の合成に要する反応温度や反応時間、また、鉱物種

の違いによる粘性変化を観察した。この結果、ヘクトライトについては反応温度 150℃以上、モンモリロナイト・サポナイトについては反応温度 200℃以上で鉱物の生成が始まっていたが、その生成量については、ヘクトライトが最も多く、ついでサポナイト、モンモリロナイトの順番であった。また、粘性の変化については粘土鉱物の生成と対応していたが、反応温度の上昇に伴っていったん増加した粘性がふたたび減少する傾向も見られた。トスダイトについては 0.5N-NaOH 溶液を使用したアルカリ水熱条件下のもとでは反応温度 200℃で顕著な膨潤をおこした。しかし、反応時間や反応温度の上昇、NaOH 溶液の濃度によっては他鉱物へと完全に変質した。これらの結果から考えると、粘土鉱物の合成や変質を利用した場合、粘土鉱物の合成による物ではヘクトライトを使用した場合で反応温度 150℃以上、サポナイト・モンモリロナイトでは反応温度 200℃以上が有望であると考えられる。また、トスダイトを使用した場合には 0.5N-NaOH 溶液を用いて、反応温度 200℃付近が有望であると考えられる。

そこで、本章では実験室内に高温き裂閉塞を再現できる装置をもちいて粘土鉱物の合成および変質による高温地下き裂閉塞の模擬実験をおこない、2章及び3章の結果と併せて検証する。

4-2. 実験装置の構成

実験装置の概要および全体写真を図4-1に示す。地下高温き裂閉塞に関する模擬実験をおこなうために、装置全体は高温地下き裂に相当する反応管部分と蒸留水または各種スラリーの連続的な圧入を可能にするスラリー供給管および水流ポンプで構成される(平野,1995; 東ら,1997; 王ら,1996)。反応管には外径 19mm・内径 10mm・長さ 800mm, SUS-304製のシームレス管を用いた。反応管の最下部に圧力調整弁の目詰まり防止のためにガラスウールをつめた後、-6mesh+8meshの花崗岩粒子を充填し、その結果、実験毎に多少のばらつきはあるものの約41から45%の空隙率を示す。加熱は反応管の中央部外周に長さ 200mmに取り付けたシースヒータによりおこない、室温から 300℃程度まで温度制御が可能である。この加熱部分が地熱環境下におけるき裂岩体に相当する部分となる。反応管の上部および下部には圧力計(ミネベア model3200)を取り付け、上下部の圧力差によって反応管内流路の流動と閉塞状態をモニターする。反応管流下部の圧力調整弁(RHEODYNE Model7037)は、反応系を水熱条件下に保つためのものである。流通式オートクレーブの場合は静置式のオートクレーブと異なり、反応管内部圧を自生圧で保つことが出来ない。そのため圧力調整弁によって内部圧力上昇後は圧入した流体量だけ外部に放出し、内部を常に一定圧力以上に保つ必要がある。反応管上端はスラリー供給管(内容積 200dm³)を介して水流ポンプ(日立製作所 L-6000)に接続される。スラリー供給管の内部はダイアフラムによって上下室に仕切られており、ポンプで蒸留水を下室側に圧入することによって上室側に収容された原料スラリーを反応管に一定流速で圧入することができる。また、原料スラリー供給路に並列するバイパス路を設けており、これによって蒸留水のみの圧入もおこなうことが出来るようになっている。以上の構成により、地下高温き裂が反応管内部に模擬的に再現され、ここに連続的に圧入される原料スラリーの流動と反応生成物による流路の閉塞過程を反応管内部圧力の経時変化として追跡可能である。



原料タンク : 200cm³
 流速 : 1ml/min.~
 反応温度 : ~300℃
 圧力 : 320kgf/cm²

反応管部 : 直径1cm X 長さ80cm
 ヒータ部 : 長さ20cm

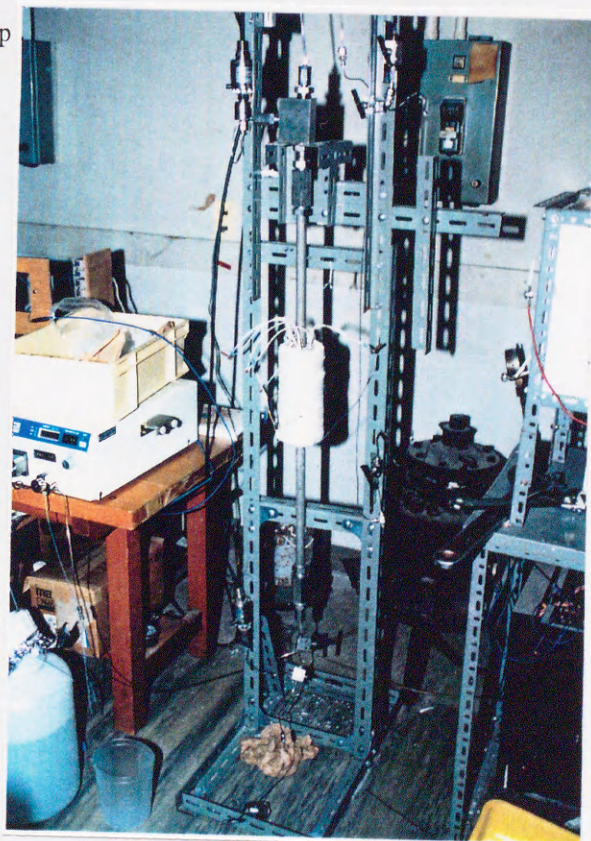


図4-1 実験に使用した流通式オートクレーブの概略図

4-3. 実験方法

全体の実験方法を図4-2に図示する。まず、基本的な閉塞実験は図4-2における1-2-4のパスを通る方法により行った。花崗岩粒子を反応管内部に充填した後に蒸留水を充填し、使用した蒸留水の量と反応管寸法から計算される反応管容積から空隙率を測定する。この後、反応管を装置の所定の位置に組み付けたのち、実験に使用する流速で蒸留水の圧入を開始して予備運転とする。これは反応管内部および全流路の空気を十分に抜くためであり、この操作を1時間以上継続し、また、この際に内部圧力が80-110kgf/cm²になるように圧力調整弁を調整する。この実験前半の反応管内部圧力は実際に試験運転されているHWR型発電システムの圧入井圧力を目安とした(新エネルギー・産業技術総合開発機構,1995; 新エネルギー・産業技術総合開発機構,1996)。この予備運転が終了した後、引き続き蒸留水を圧入しながら所定温度までの昇温加熱をおこない、所定温度に到達した後に、圧入流体を蒸留水から原料スラリーへと切り替えて圧入を継続する。これを実験開始(経過時間0分)として以降は圧力変動をモニターしながら原料スラリーの圧力を継続するが、反応管内流路の閉塞によって反応管上部圧力がポンプリミッタ作動圧力(約310kgf/cm²)に達すると実験は終了する。このために、流路の閉塞が生じたと判断する差圧は約200から300kgf/cm²程度となる。また閉塞による圧力上昇がない場合でも原料スラリー全量をすべて使用すれば実験はその時点で終了とした。

実験条件に関しては、反応温度 150, 200, 250, 300℃, 流量は 1, 2, 4ml/min でおこなった。原料スラリーには、第2章で使用した出発物質を用いて、濃度を調整したヘクトライト 2, 4, 6, 8wt% スラリー, サポナイト 3wt% スラリー, モンモリロナイト 3wt% スラリー, トスダイト 3wt% スラリーを使用した。トスダイトに関しては0.05N-NaOH水溶液に分散した4wt% スラリーを使用した。

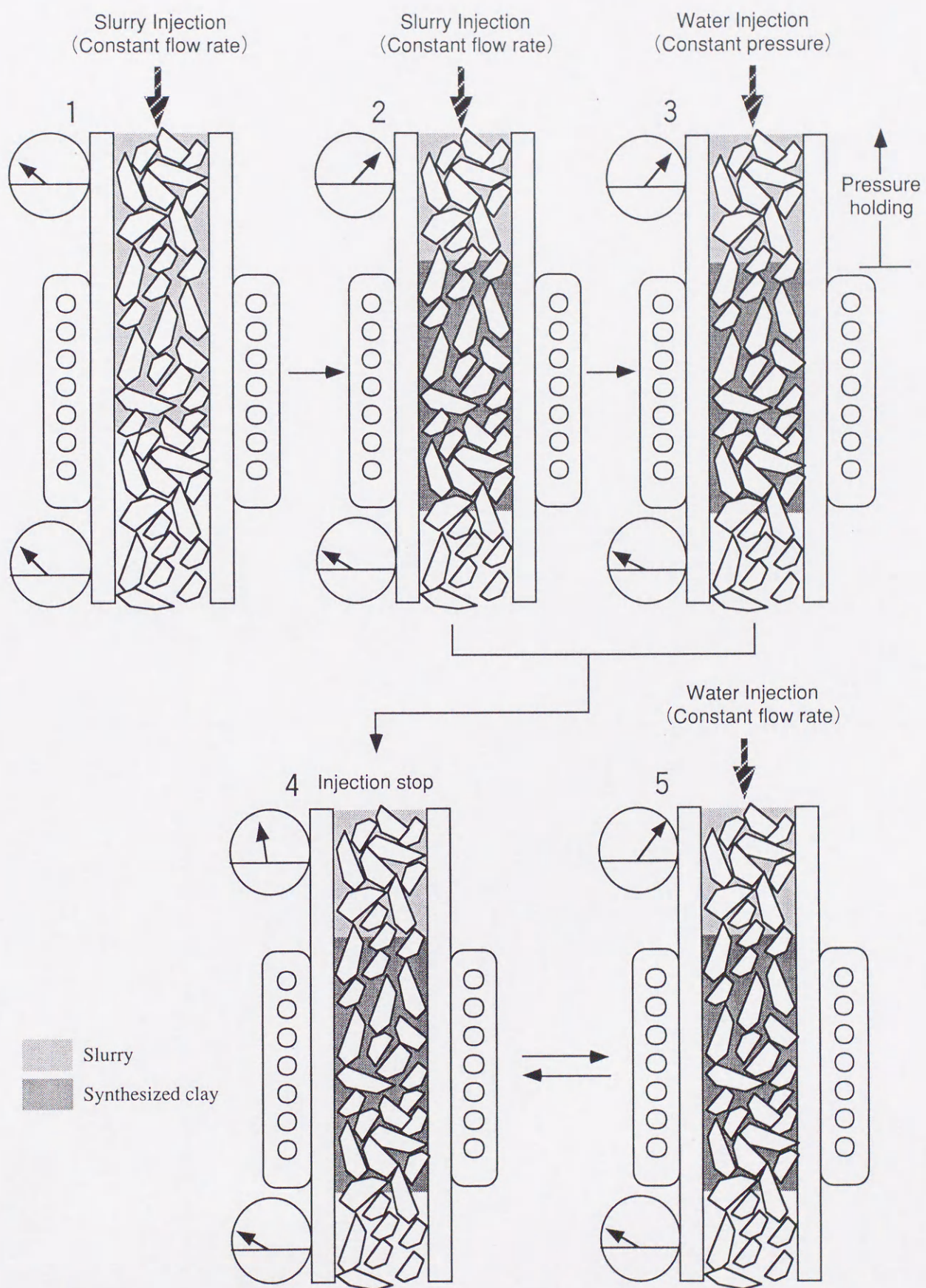


図4-2 閉塞実験方法図

4-4. 実験結果

4-4-1. ヘクトライトによる閉塞実験

4-4-1-1. 圧力変動と閉塞挙動

図4-3に2%ヘクトライト原料スラリーを用いて流速1ml/minで反応温度250℃において閉塞が起こった場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入開始後約90分付近から差圧が上昇し、ヘクトライト生成による閉塞が生じ始めていると考えられるが、ある程度差圧が上昇した時点で再び差圧が0となる。その後は再び差圧が生じ、差圧が高くなるとふたたび差圧が0になるという現象を繰り返し、180分後には差圧が300kgf/cm²となり、流路の閉塞が完了したと考えられる。

図4-4に4%ヘクトライト原料スラリーを用いて、流速1ml/minで反応温度200℃において閉塞が起こった場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入後120分付近から差圧が生じ始めるが、2%原料スラリー250℃の場合と同様に、差圧が高くなるといったん差圧が下がる現象が観察された。これを繰り返しながら、原料スラリー圧入開始後210分で差圧が300kgf/cm²となり、閉塞が完了したと考えられる。図4-5に反応温度を上昇させ、4%ヘクトライト原料スラリー、流速1ml/min、反応温度250℃において閉塞が生じた場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入開始後50分付近から差圧が生じ始め、その後は多少の差圧低下はあるものの200℃ほどの差圧低下は生じないまま、原料スラリー圧入開始後100分で差圧が300kgf/cm²となり閉塞が完了した。図4-6に流速を増加させ、4%ヘクトライト原料スラリー、流速2ml/min、反応温度250℃において閉塞が生じた場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入開始後40分で差圧が生じ始め、その後は差圧の上下動を繰り返しながら80分後には差圧が300kgf/cm²に達して閉塞が完了した。

図4-7に8%ヘクトライト原料スラリーを用いて、流速1ml/minで反応温度200℃において閉塞が起こった場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入後70分付近から差圧が生じ始めるが、4%以下の原料スラリーを使用した場合とは異なり、差圧の低下が生じることなく、原料圧入開始後90分で閉塞が完了したと考えられる。図4-8に流速を増加させ、8%ヘクトライト原料スラリー、流速2ml/min、反応温度200℃において閉塞が生じた場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入開始後40分付近から差圧が生じ始め、その後はいったん差圧が減少するが、65分ほどで差圧が200kgf/cm²となり閉塞が完了した。図4-9に反応温度を上昇させ、8%ヘクトライト原料スラリー、流速1ml/min、反応温度250℃において閉塞が生じた場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入開始後30分で差圧が生

じ始め、その後は差圧の上下動を繰り返しながら50分後には差圧が 250kgf/cm^2 に達して閉塞が完了した。図4-10に流速を増加させ、8%ヘクトライト原料スラリー、流速 2ml/min 、反応温度 250°C において閉塞が生じた場合の差圧変化を示す。原料スラリー圧入開始後20分で差圧が急激に生じ始め、その後は差圧の低下を起こすことなく25分後には差圧が 230kgf/cm^2 に達して閉塞が完了した。

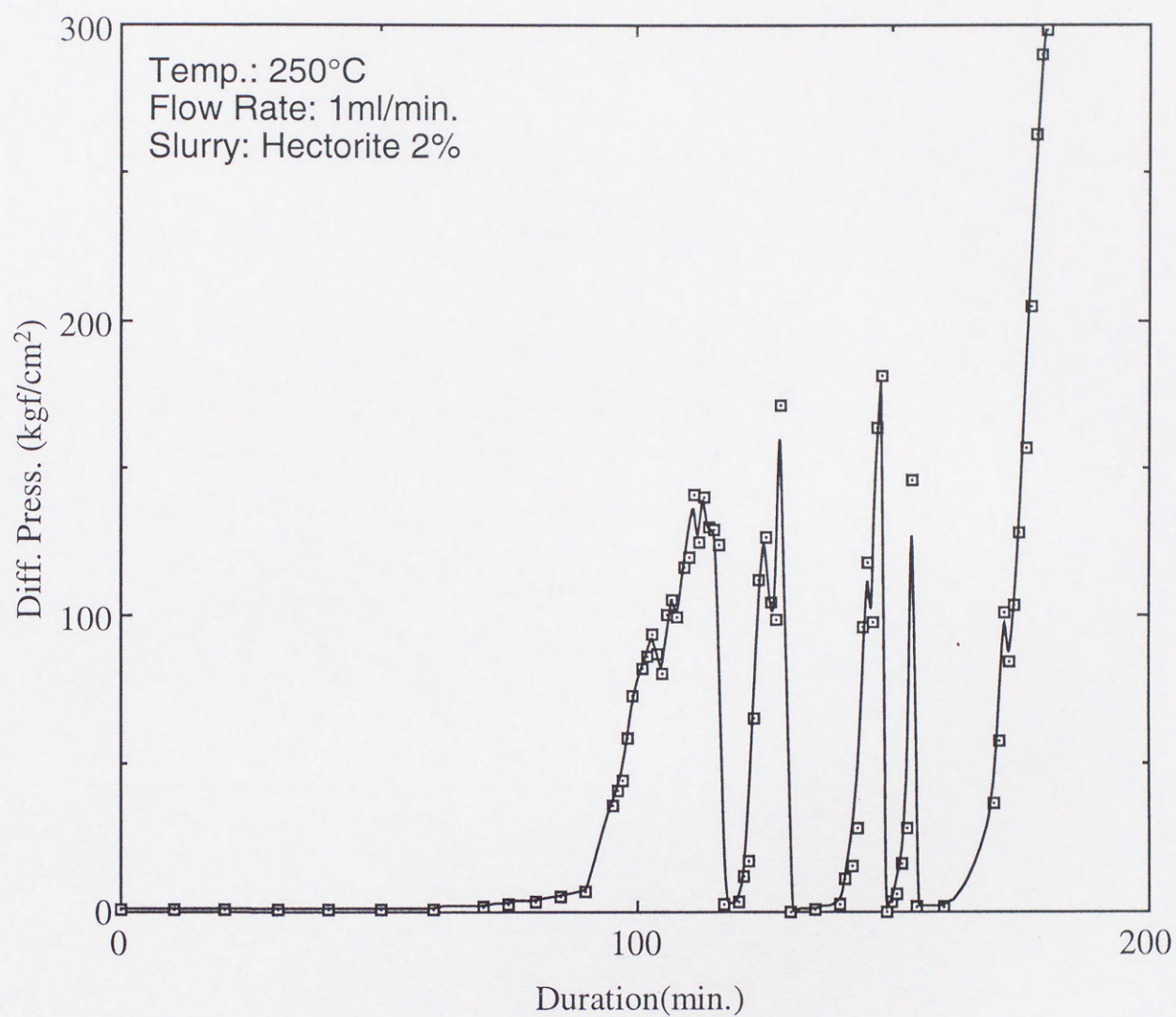


図4-3 2%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度250°C, 流量1ml/min.)

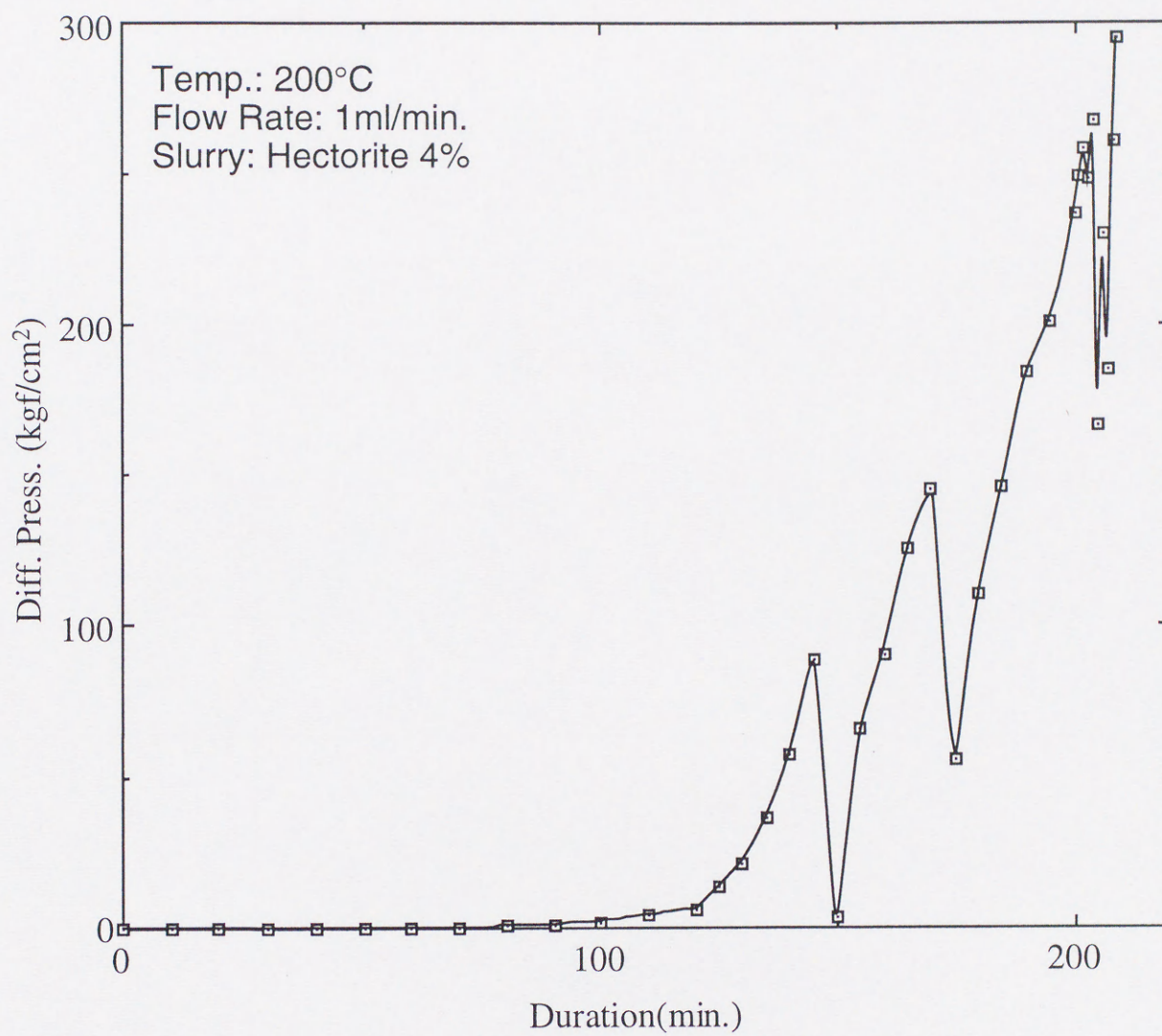


図4-4 4%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度200°C, 流量1ml/min.)

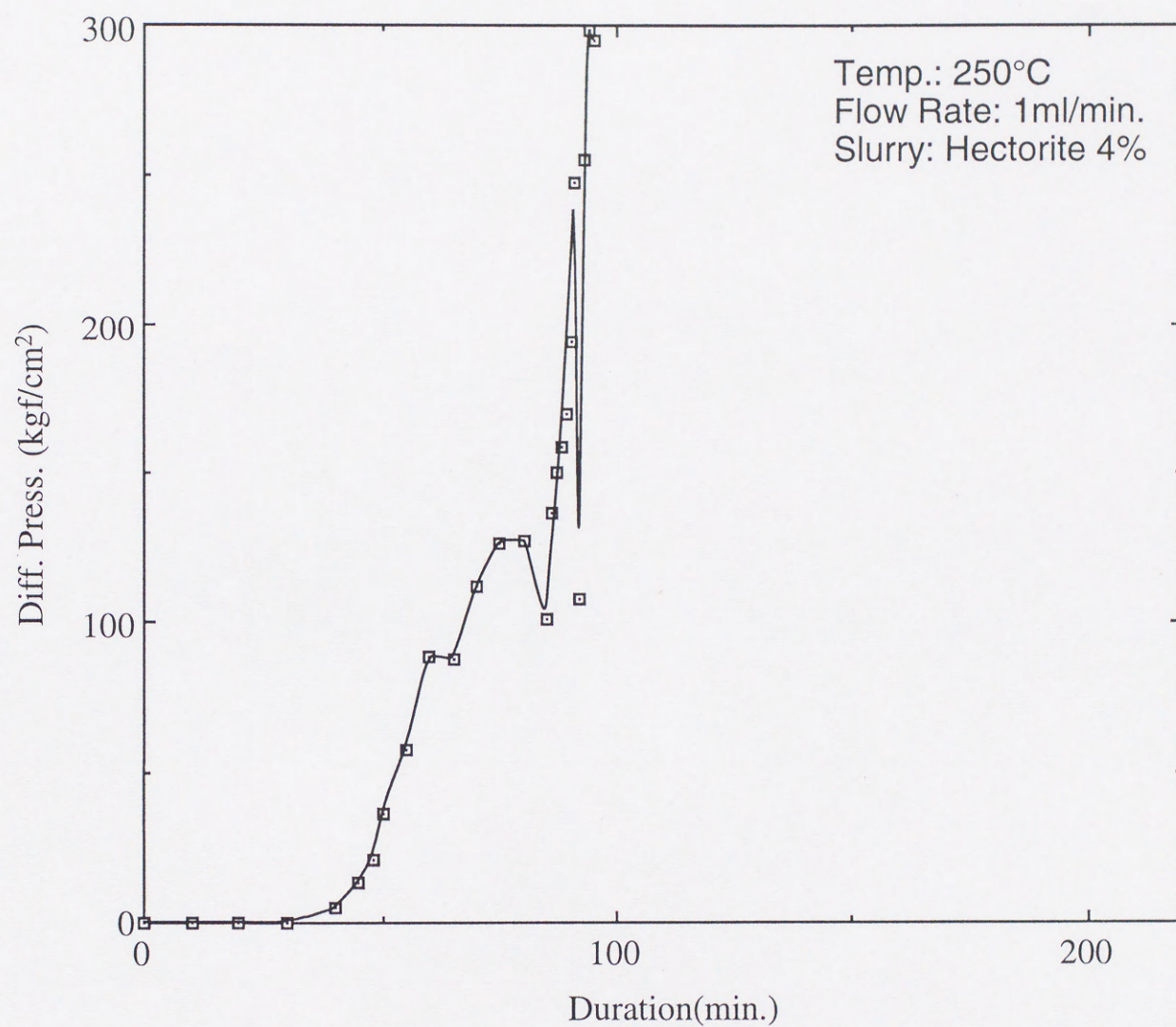


図4-5 4%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度250℃, 流量1ml/min.)

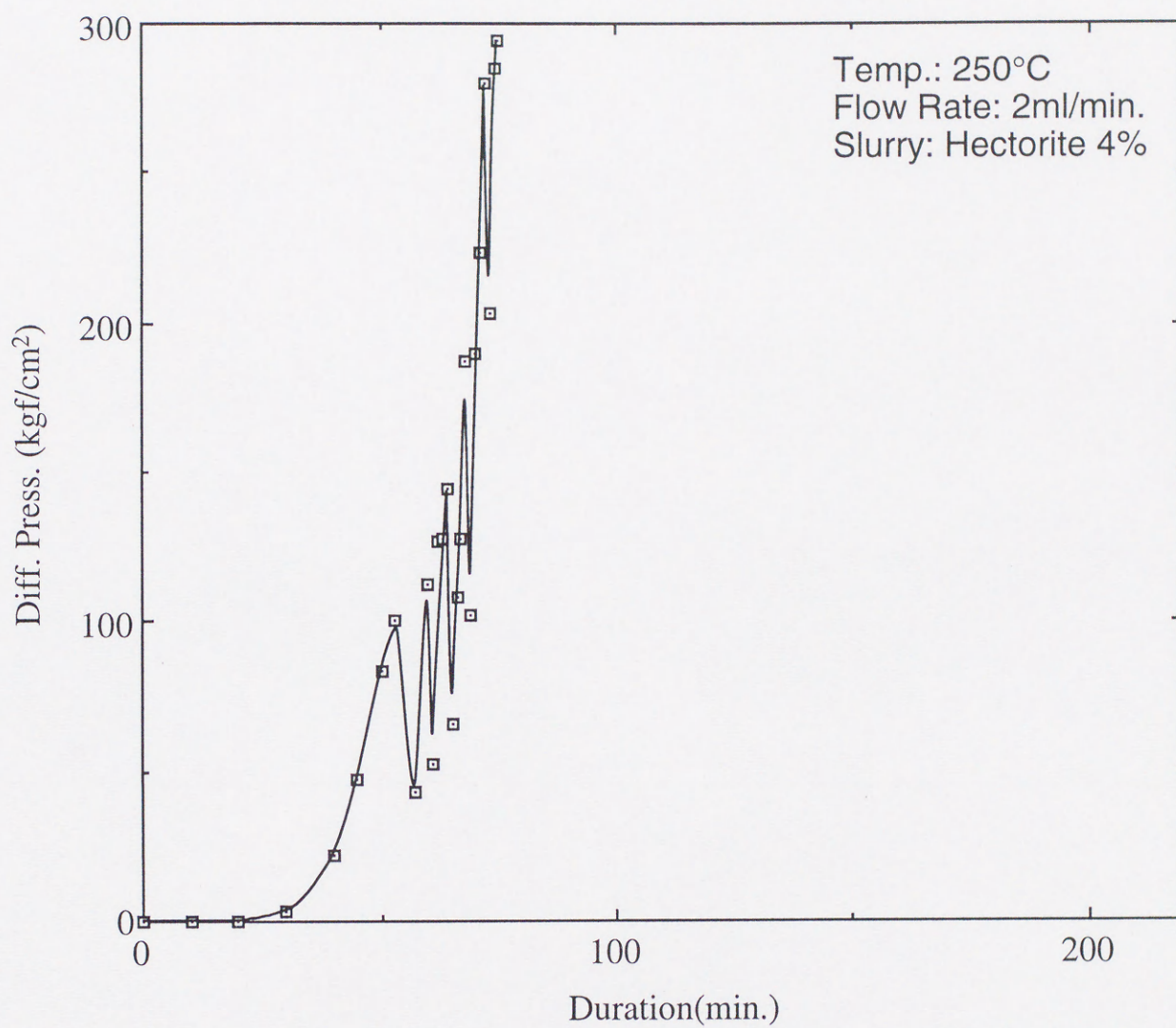


図4-6 4%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度250°C, 流量2ml/min.)

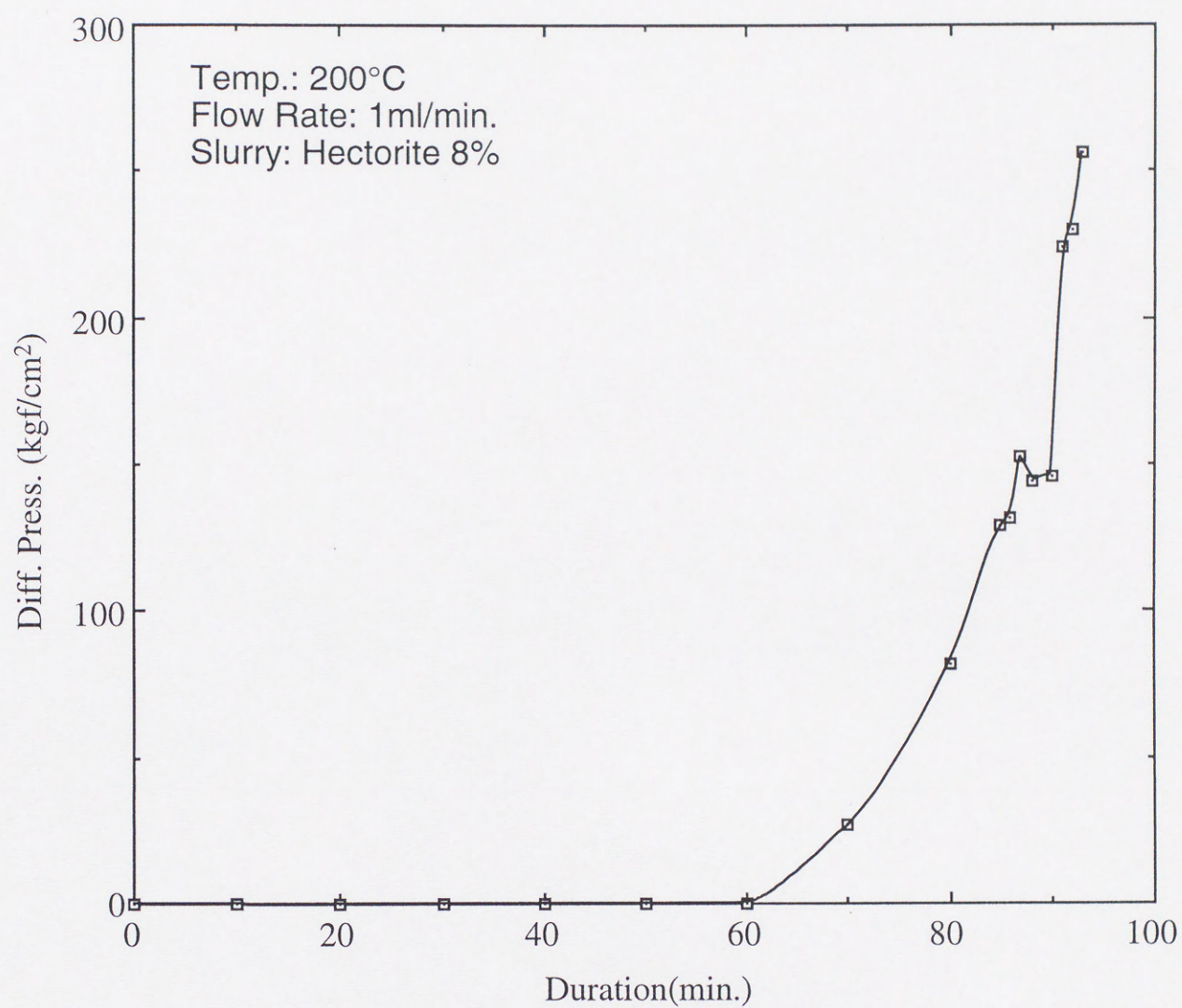


図4-7 8%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度200°C, 流量1ml/min.)

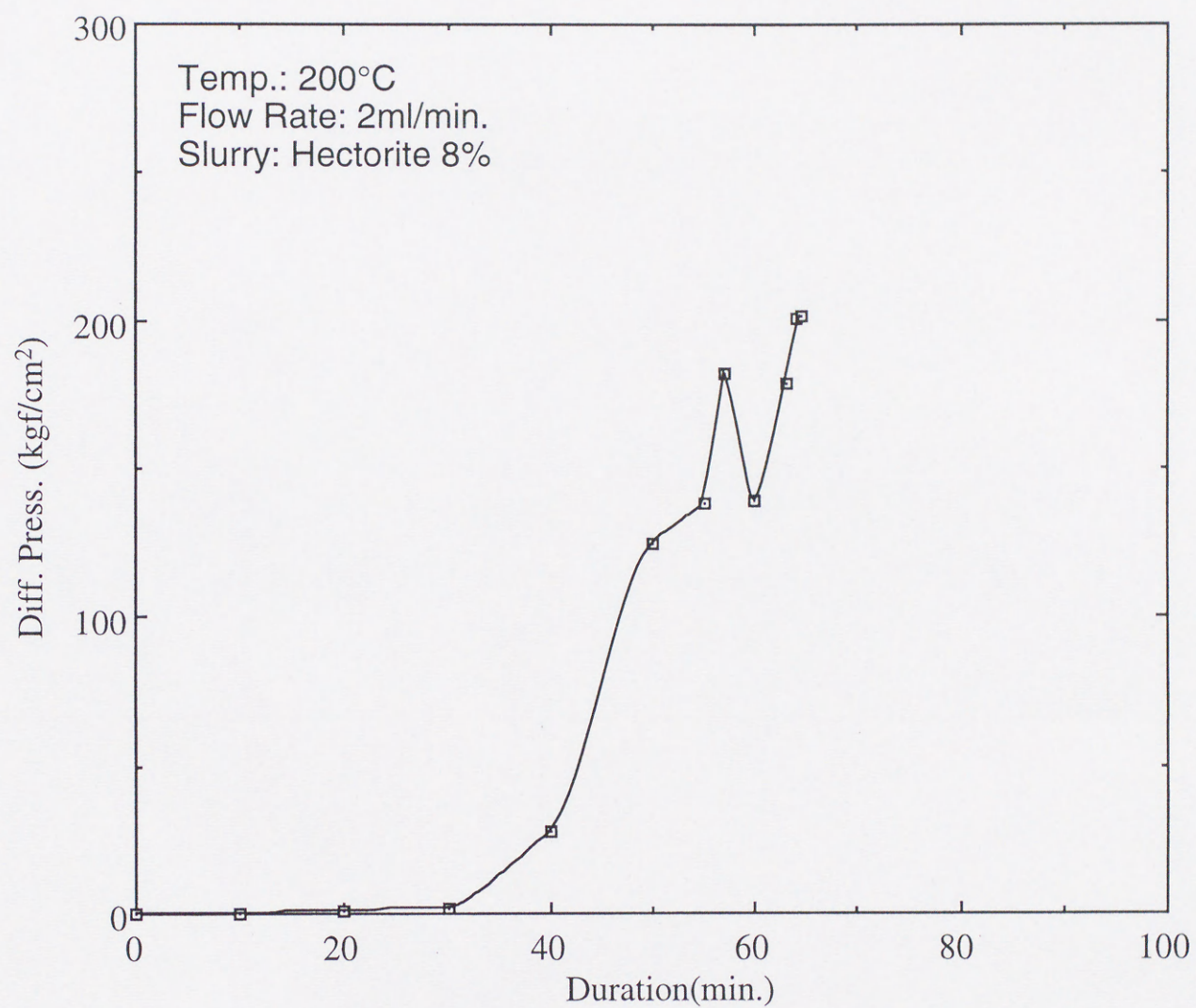


図4-8 8%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度200°C, 流量2ml/min.)

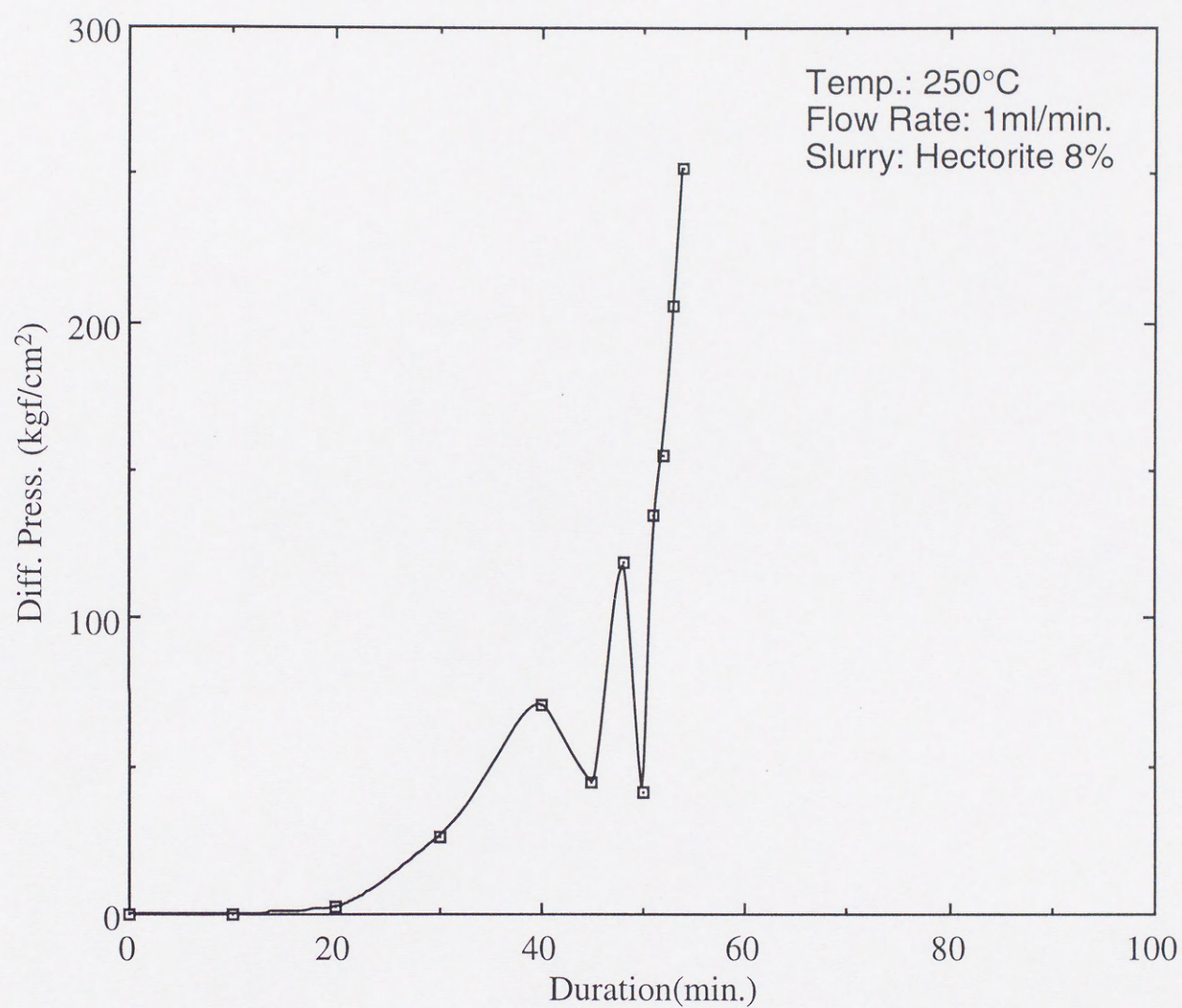


図4-9 8%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度250°C, 流量1ml/min.)

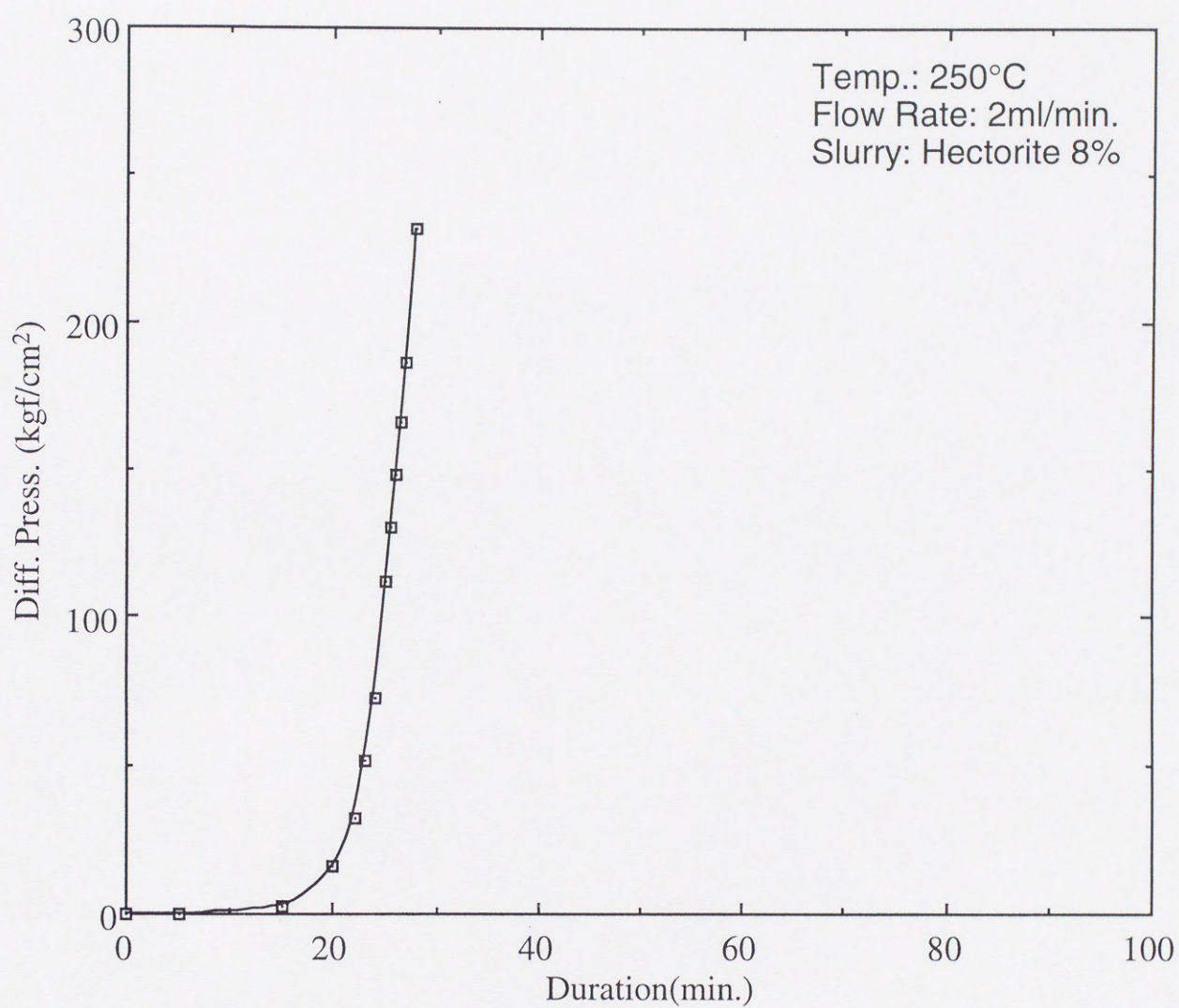


図4-10 8%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度250°C, 流量2ml/min.)

これまでは差圧変化のみのグラフを示したが、図4-11に図4-9で示した8%ヘクトライト原料スラリー、流速1ml/min、反応温度250℃で閉塞させた場合の反応管上下部の圧力変化を示す。これによると、差圧の変化が始まるまでは上下圧力ともに同様の変化を示すが、閉塞が開始すると上部圧力のみが上昇する。45分および50分付近における上下ともに圧力低下は、グラフ上では同時に発生しているように見えるが、実際の観察では、まず上部圧力の低下と下部圧力の上昇が起こりその直後に圧力調整弁が急作動して下部圧力が下がった。最終的には上部圧力のみが上昇し、下部圧力は圧力調整弁を通過する流量が減少したことにより、実験開始時の圧力より低下した。

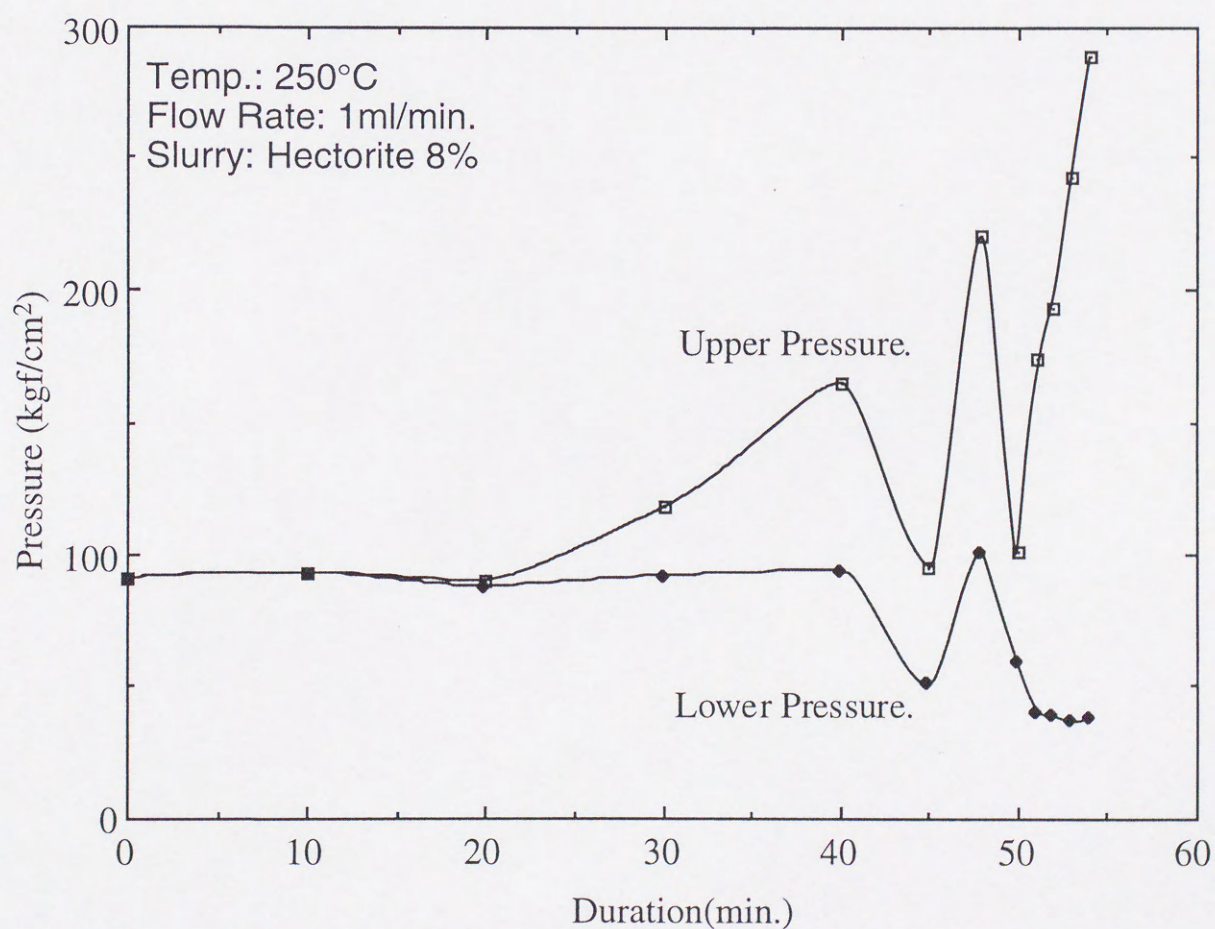


図4-11 閉塞時の反応管上下部の圧力変化
(8%ヘクトライト原料スラリー、反応温度250℃、流量1ml/min.)

図4-12,13,14に、閉塞が起こらない場合の典型的な差圧変化を示す。まず、図4-12は8%ヘクトライト原料スラリーを用いて流速1ml/minで反応温度250℃において閉塞が生じなかった場合の差圧変化を示したものである。これは、ヒータ部分でヘクトライトの結晶化が起こっていないためと考えられ、差圧が生じないまま実験が終了した。また、この現象は、どの濃度のヘクトライト原料スラリーにおいても反応温度150℃で生じた。図4-13は2%ヘクトライト原料スラリーを用いて流速1ml/minで反応温度250℃において閉塞が生じなかった場合の差圧変化を示したものである。実験開始後100分程度で急激な差圧の上昇が観察されるが、差圧が150kgf/cm²以上にはならず、急激に差圧が下降する。その後は差圧が上昇することなく実験が終了した。この減少は、いったん閉塞を始めた流路が、原料スラリーの圧入圧力によってふたたび流路を形成し、以降は閉塞をおこしうる流路状態にならなかったことを示していると考えられる。図4-14は4%ヘクトライト原料スラリーを用いて流速1ml/minで反応温度200℃において閉塞が生じなかった場合の差圧変化を示したものである。この場合は実験開始後110分から図4-14の場合と同じく差圧の急激な上昇が観察されるが、差圧が140kgf/cm²程度になると急激に下降する。しかし、この後の挙動が図4-14の場合と異なっており、再び差圧が上昇と下降を繰り返しながら最終的には閉塞が起こらないまま実験が終了した。この挙動は図4-3に示した2%ヘクトライト原料スラリーを用いて流速1ml/minで反応温度250℃において閉塞が生じた場合の差圧変化と類似していた。これらの結果は、閉塞状態になるための条件として、流路の状態の影響が大きいことを示している。

表4-1に全実験条件における閉塞状態を示すが、同一ヘクトライト原料スラリー濃度の場合には、反応温度が高くなるにしたがって閉塞に要する時間が短くなり、また原料スラリー濃度が高くなるにしたがって閉塞温度が低くなる傾向があった。ヘクトライト原料スラリー濃度2%の場合には流速が1mlより大きくなると閉塞をおこさないのに対し、原料スラリー濃度が4%と8%の場合には流速が大きくなると、それに対応して閉塞に要する時間が短縮された。これらは、原料スラリーの濃度と反応時間（本実験の場合は加熱部を通過する時間）によって、閉塞をおこしうるだけの粘土鉱物の反応生成物量が決定されていることを示している。

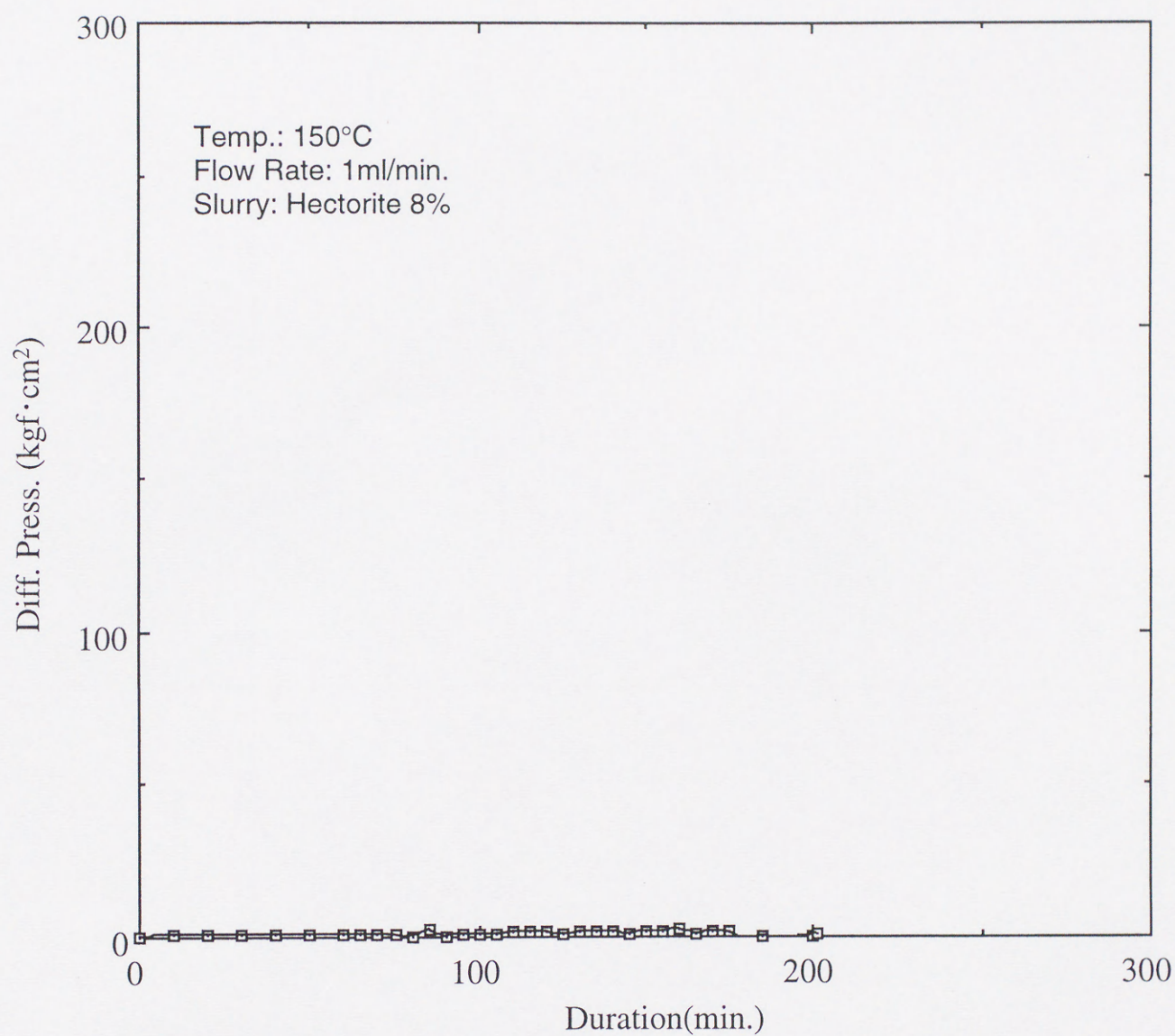


図4-12 閉塞が生じない場合の差圧変化 (パターン1)
(8%ヘクトライト原料スラリー, 反応温度150°C, 流量1ml/min.)

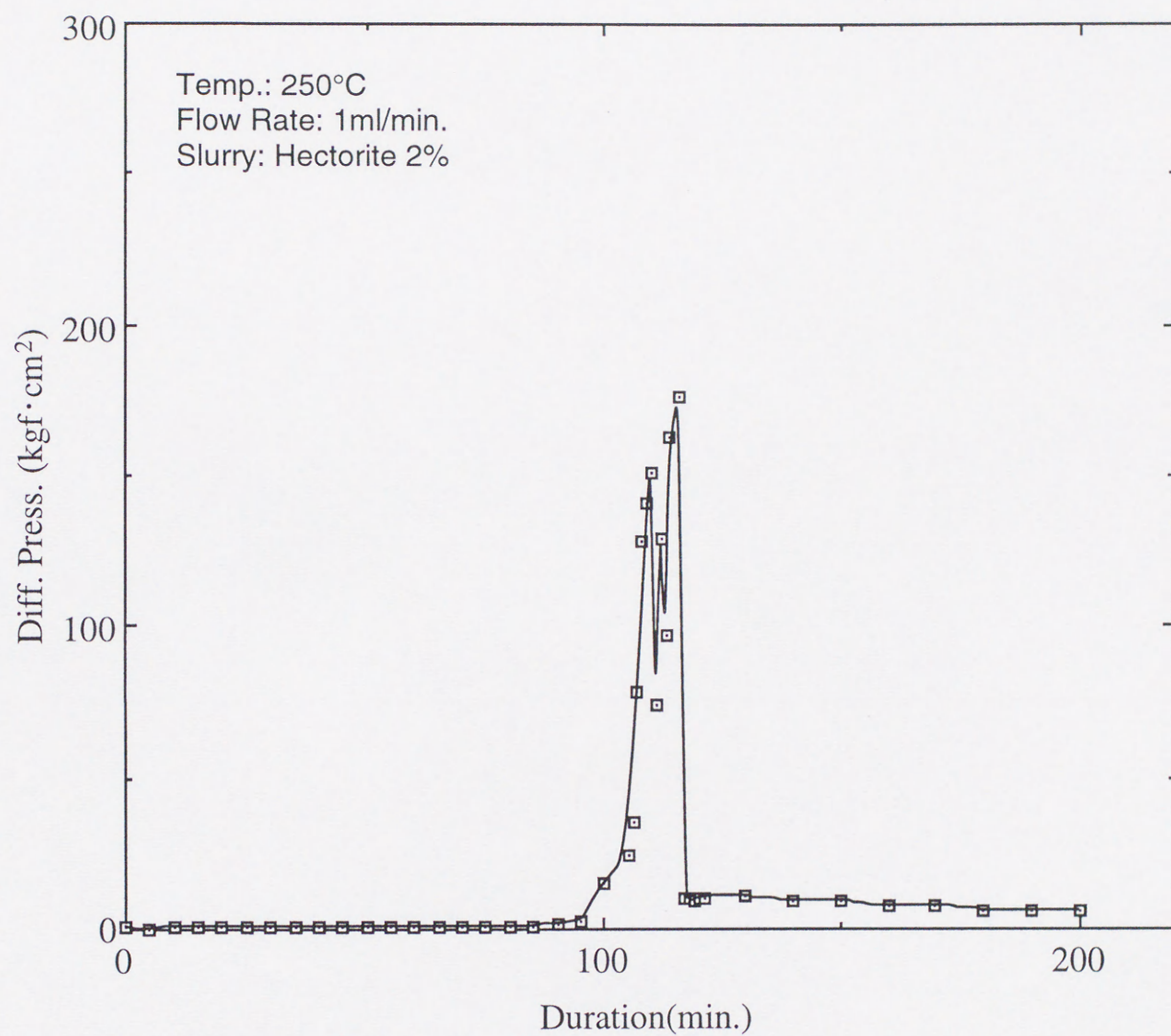


図4-13 閉塞が生じない場合の差圧変化 (パターン2)
(2%ヘクトライト原料スラリー, 反応温度250°C, 流量1ml/min.)

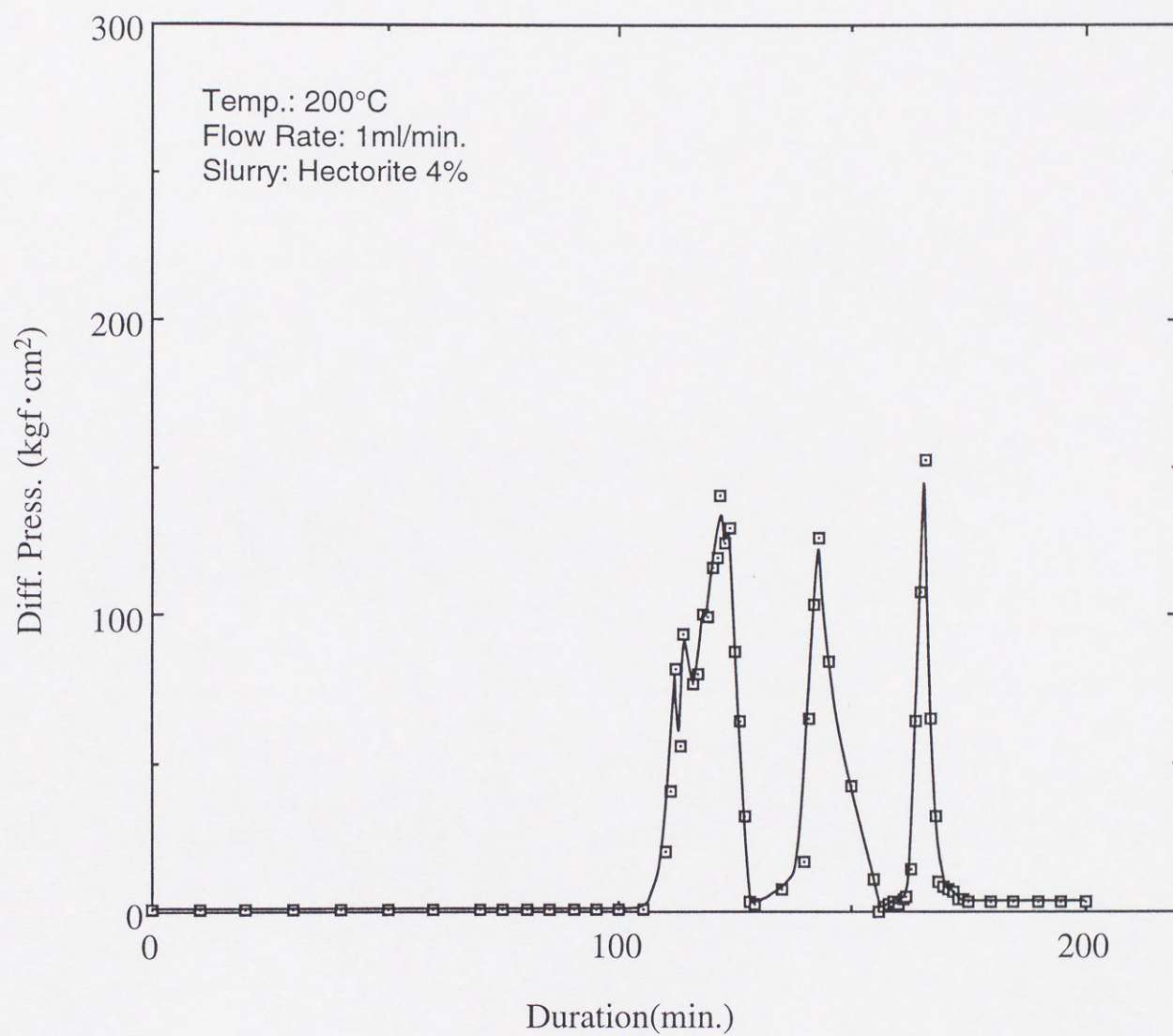


図4-14 閉塞が生じない場合の差圧変化 (パターン3)
(4%ヘクトライト原料スラリー, 反応温度200°C, 流量1ml/min.)

表4-1 ヘクトライト原料スラリーを用いた場合の各実験条件における結果一覧

Slurry concentration (wt%)	Flow rate (ml/min.)	Temperature (°C)		
		150	200	250
2%	1	n.b.	n.b.	180min*.
	2	n.b.	n.b.	n.b.
	4	n.b.	n.b.	n.b.
4%	1	n.b.	220min.*	100min.
	2	n.b.	n.b.	50min.
	4	n.b.	n.b.	n.b.
8%	1	n.b.	93min.	53min.
	2	n.b.	60min.	25min.
	4	n.b.	----	----

n.b.: not blockaged (pattern 1)

* : partly blockaged (pattern2 or 3)

---- : no experiment

4-4-1-2. 閉塞状態と閉塞維持時間

これまでは、ヘクトライト原料スラリーの圧入開始から閉塞までの挙動について観察を行ってきた。また、閉塞後は実方法の関係上、原料スラリーの圧入を中止する必要がある。しかし、閉塞後に原料スラリーの圧入を中止すると差圧の低下、つまり流体が閉塞部分を通過していると考えられる現象が起こる。これは、閉塞部分に生じた粘土の状態に関係していると考えられるが、これに関して若干の検討を行った。

実験方法としては、図4-2における1-2-3-4のパスを通る方法をもちいた。通常のでは閉塞状態を作り出した後はポンプを停止するが、今回の実験ではポンプを定圧力モードに切り替えて上部圧力を300kgf/cm²に所定時間維持する方法を取り、所定時間の経過後にポンプを停止した場合の差圧低下を測定した。

図4-15に8%ヘクトライト原料スラリー、流速1ml/min、反応温度250℃において閉塞を生じさせ、閉塞直後、30、60、90、120、150分間圧力を維持した後の差圧低下を測定した結果を示す。これによると閉塞直後は5分程度で差圧が減少するのに対し、圧力維持30分後は20分程度かかる。圧力維持時間が90分までは、維持時間が長くなるにしたがって差圧の低下率が減少するが、維持時間120分と150分では逆に差圧低下率が増加した。これらの結果は、閉塞部分にかかる圧力によって、閉塞部分の粘土が圧密されているためであると考えられるが、120分と150分の結果を見ると、粘土の結晶化の進行にも関係していると考えられる。

また、差圧の維持について、通常では閉塞部分の上下ともに水熱条件下にある状態で測定をおこなっている。この場合には差圧が300kgf/cm²程度まで耐えることが示されているが、閉塞部分の圧力が常圧にまで低下、つまりフラッシュが起こった状態での差圧維持時間を測定した。実験方法としては、閉塞状態を作り出した後にポンプを定圧力モードにし、上部圧力を150kgf/cm²にした後、圧力調整弁を解放する方法をとった。これによって、下部圧力が常圧の場合に閉塞部分には圧力差150kgf/cm²がかかることになるが、これは水熱条件下における閉塞の場合には十分に維持できる圧力差である。図4-16に閉塞直後に上部圧力を150kgf/cm²にしてフラッシュさせた場合と、上部圧力を300kgf/cm²で30分間維持した後に上部圧力を150kgf/cm²に低下させてフラッシュさせた場合の結果を示す。閉塞直後では1から2秒で差圧が低下するのに対し、上部圧力を300kgf/cm²で30分間維持した後では15秒程度差圧を維持できる。しかし、水熱条件下の場合に比べると差圧は維持できないことになり、このような状態ではき裂閉塞は維持できない。

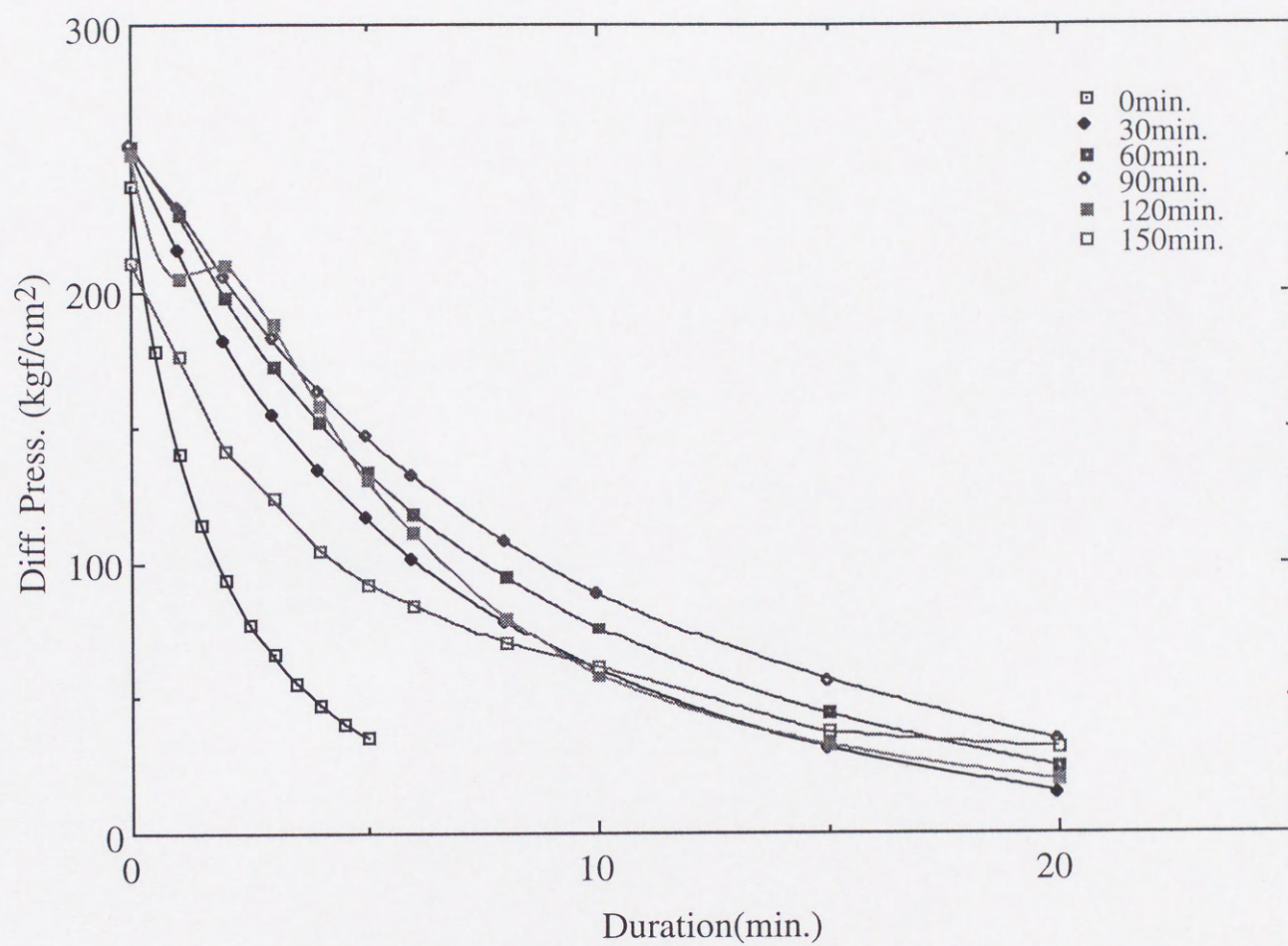


図4-15 閉塞後の反応管上部圧力継続時間による圧入完全停止後の差圧降下
(8%ヘクトライト原料スラリー, 反応温度250℃, 流量1ml/min.で閉塞)

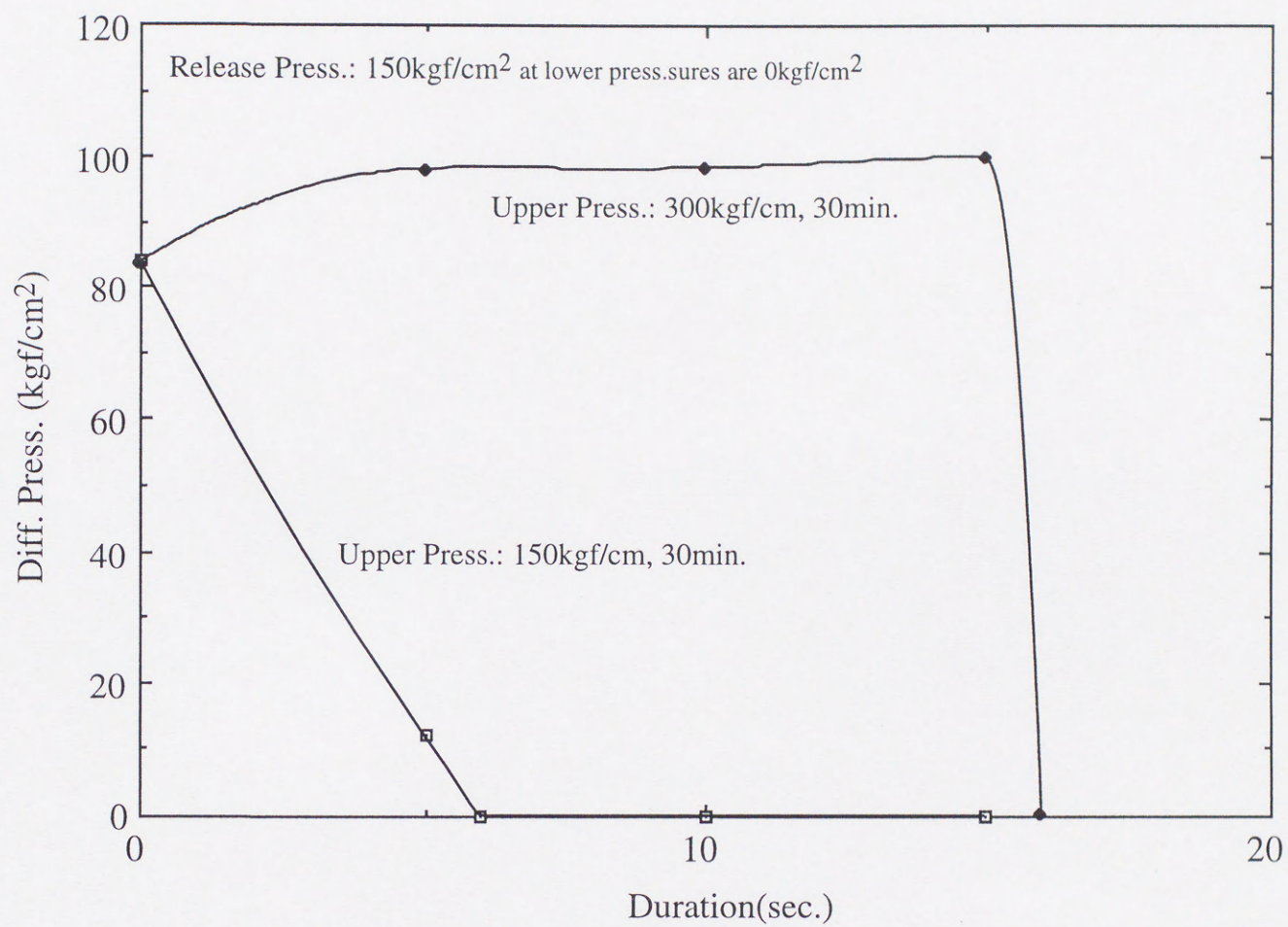


図4-16 フラッシュ時における閉塞維持時間の変化

図4-17および図4-18に2%および6%ヘクトライト原料スラリーを用いて流速1ml/min, 反応温度250℃において閉塞が生じた場合に, 閉塞時の温度を保ったままの状態での閉塞がどの程度維持できるかを検討した結果を示す. 実験の方法については, 図4-2における1-2-4-5のパスを通る方法によった. 通常の実験方法で粘土原料スラリーにより流路の閉塞を生じさせた後に原料スラリーの圧入を中止する. その後, 反応温度を保ったまま放置し, 一定時間ごとに蒸留水を圧入して差圧を測定する方法を用いた. まず図4-17の結果によると, 閉塞後2時間では閉塞時の差圧を維持したが, 24時間後以降では差圧が時間経過とともに減少し, 168時間後には圧力差が全くつかなくなり閉塞状態ではなくなったと考えられる. 図4-18の結果によると, 閉塞後24時間では閉塞直後の圧力差を維持できるが, 48時間以降では差圧の低下が始まる. しかし200時間経過後からは差圧の低下が止まり, その後720時間までこの差圧を維持できた.

図4-19に閉塞部分から取り出した花崗岩片の状態を, また, 図4-20に花崗岩片の透過型顕微鏡による鏡下観察写真を示す. これらの観察結果では, 花崗岩粒子の間隙にヘクトライトが生成している様子が観察される. また, 閉塞部分から取り出した花崗岩粒子は水中では再び粒子同士が分離することから, 花崗岩粒子はゲル状になったヘクトライトによって固着しており, 岩石の変質等による固結ではないことがわかった. また, 各実験ごとの正確な閉塞範囲は判明しなかったが, 花崗岩粒子が固着した状態で取り出せる場所はいずれもヒータ部であった.

Hectorite 2%
Temp.: 250°C

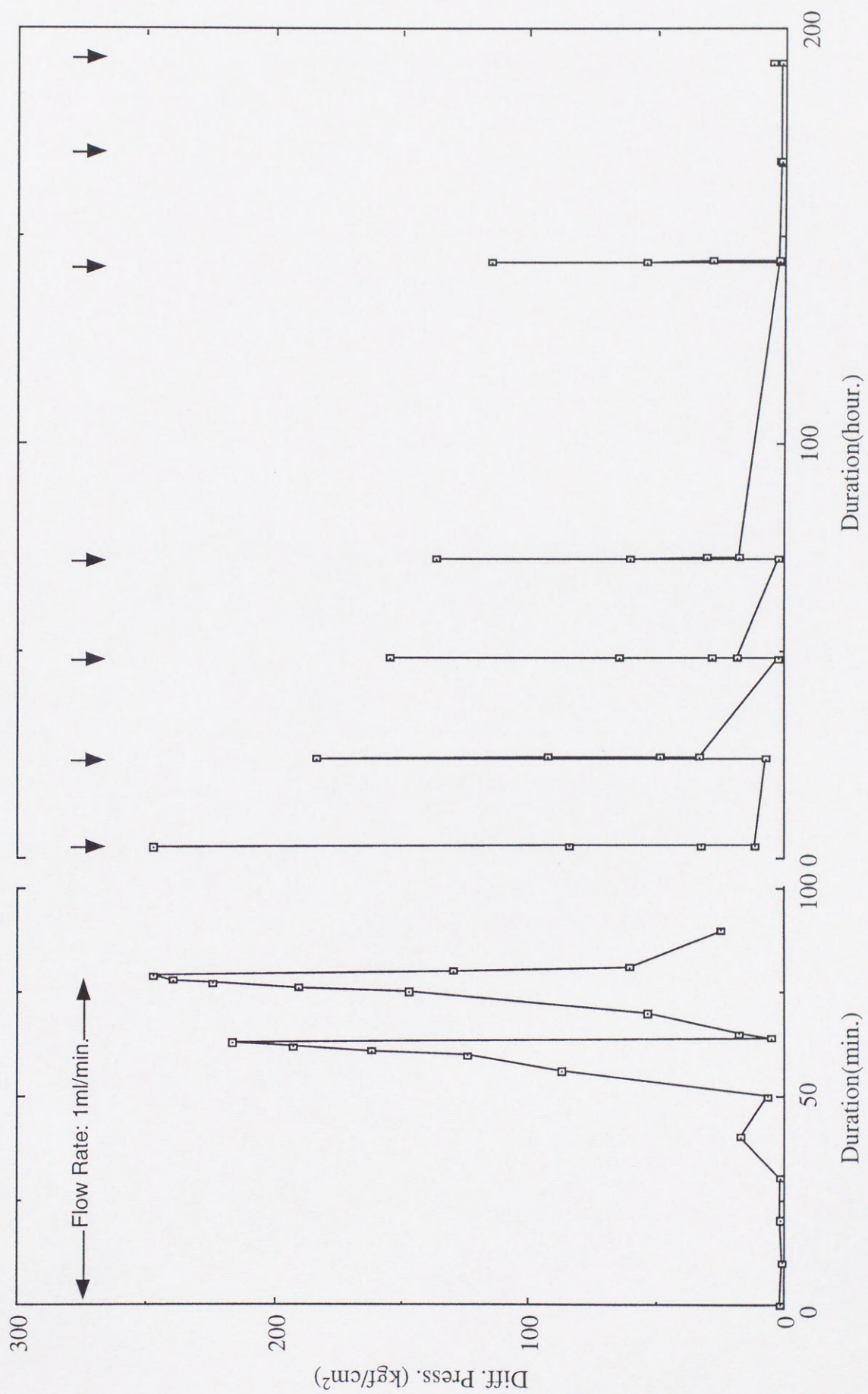


図4-17 2%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞維持時間

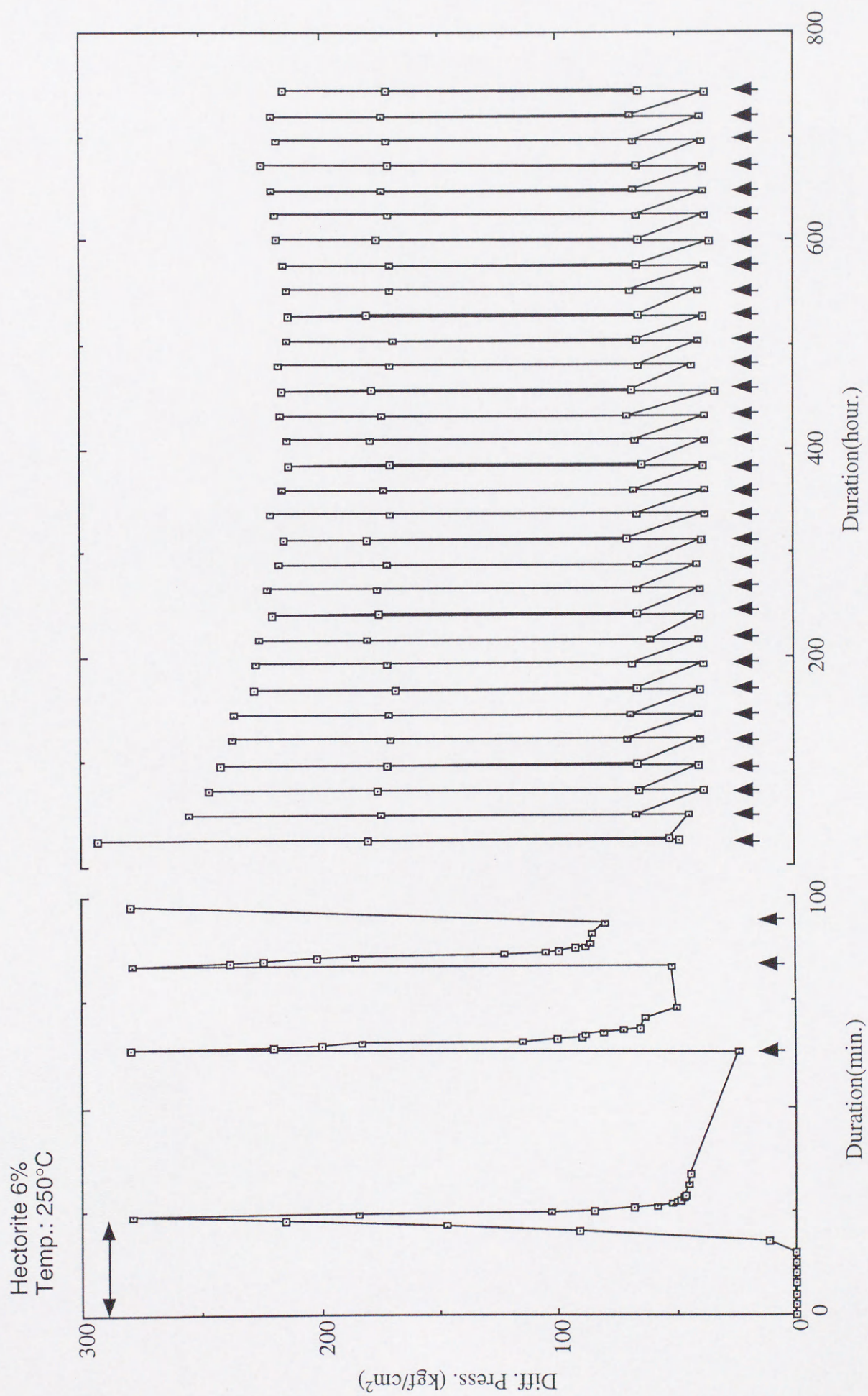


図4-18 6%ヘクトライト原料スラリーによる閉塞維持時間



図4-19 実験終了後に取り出した閉塞部分の様子

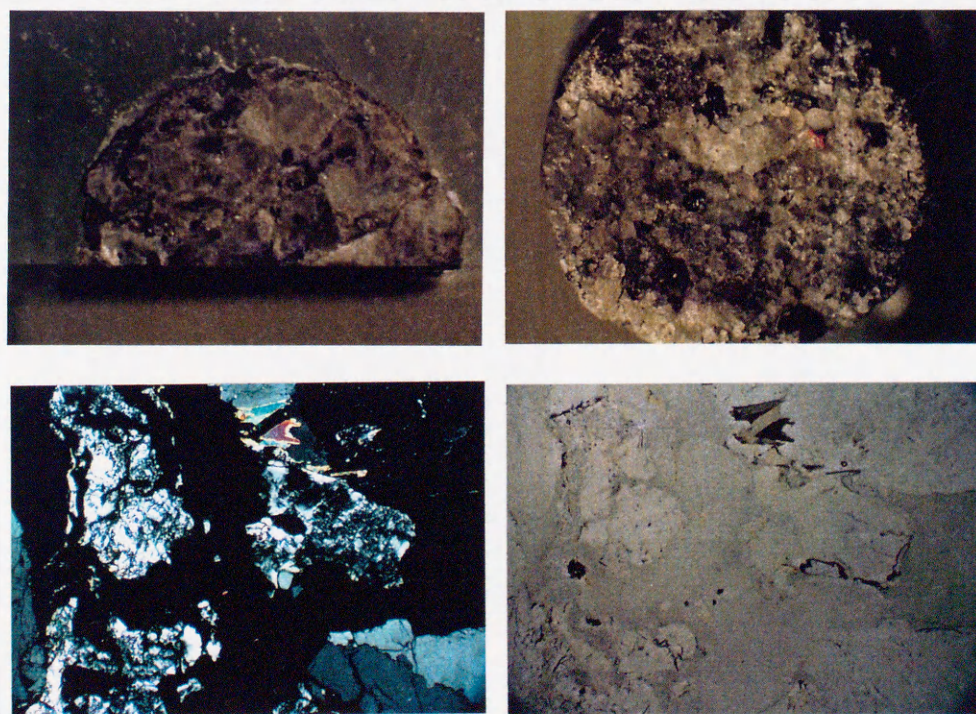


図4-20 閉塞部の顕微鏡写真

4-4-2. サポナイトによる閉塞実験

図4-21に3%サポナイト原料スラリー，流速1ml/min，反応温度250℃において閉塞が生じた場合における差圧変化を示す．原料スラリー圧入開始後約65分から差圧が生じはじめ，圧力の上下動を繰り返しながら100分程度で200kgf/cm²の差圧が生じ，閉塞が完了したと考えられる．ヘクトライトスラリーの場合と比較して差圧上昇時の圧力上下動が激しいことがわかった．

図4-22に反応温度を上昇させ，3%サポナイト原料スラリー，流速1ml/min，反応温度250℃において閉塞が生じた場合における差圧変化を示す．原料スラリー圧入開始後35分から差圧が生じはじめ，250℃の場合と同様に差圧の上下動を繰り返しながら75分後には210kgf/cm²の差圧が生じ閉塞が完了した．

図4-23に図4-21の実験後に差圧保持時間を測定した結果を示す．これによると，閉塞後1時間では閉塞時の差圧を維持しているが，50時間経過後には差圧が減少する．その後は差圧がやや増加する傾向を示すが，260時間程度まで差圧が維持できることが確認できた．

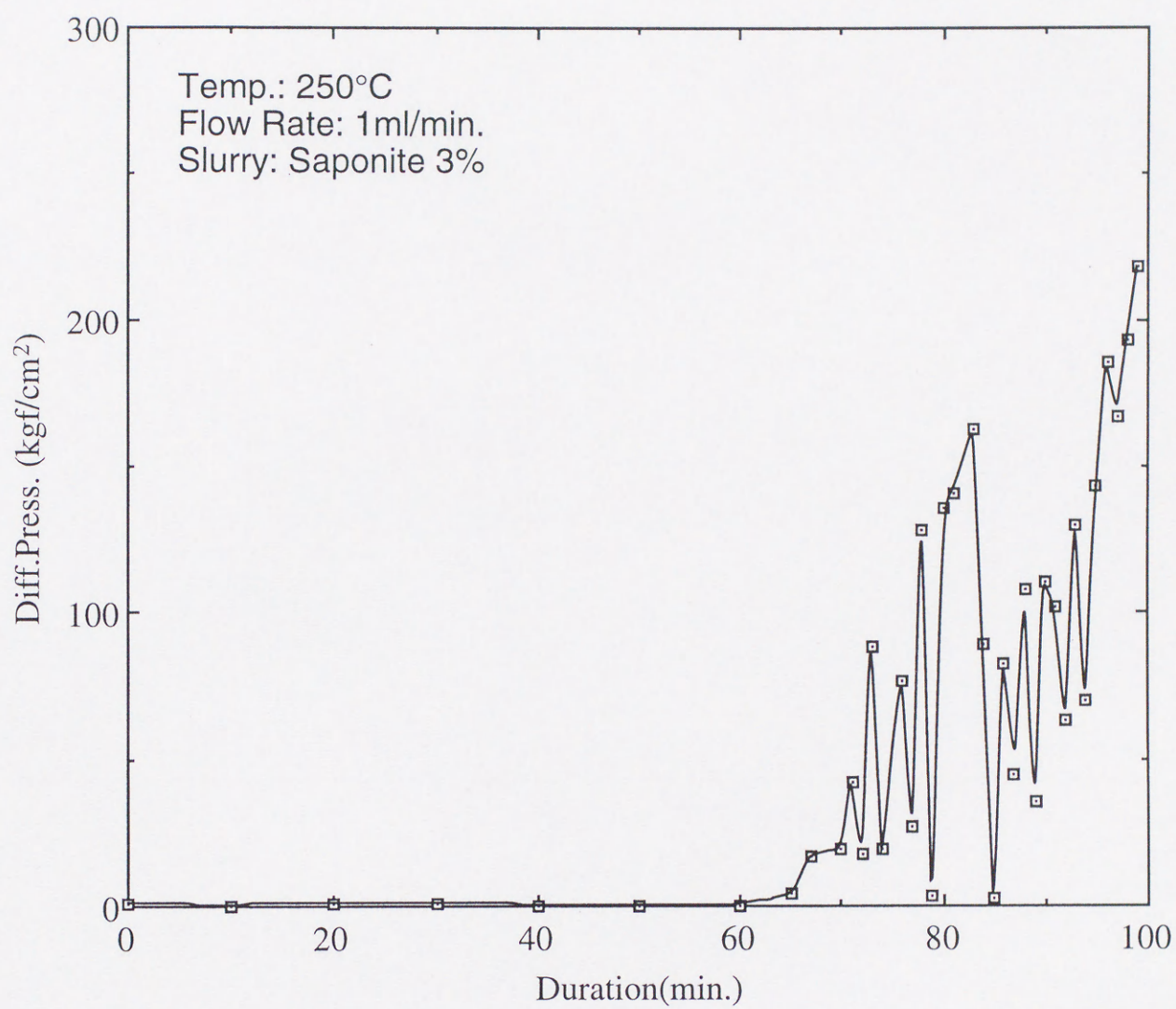


図4-21 3%サポナイト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度250°C, 流量1ml/min.)

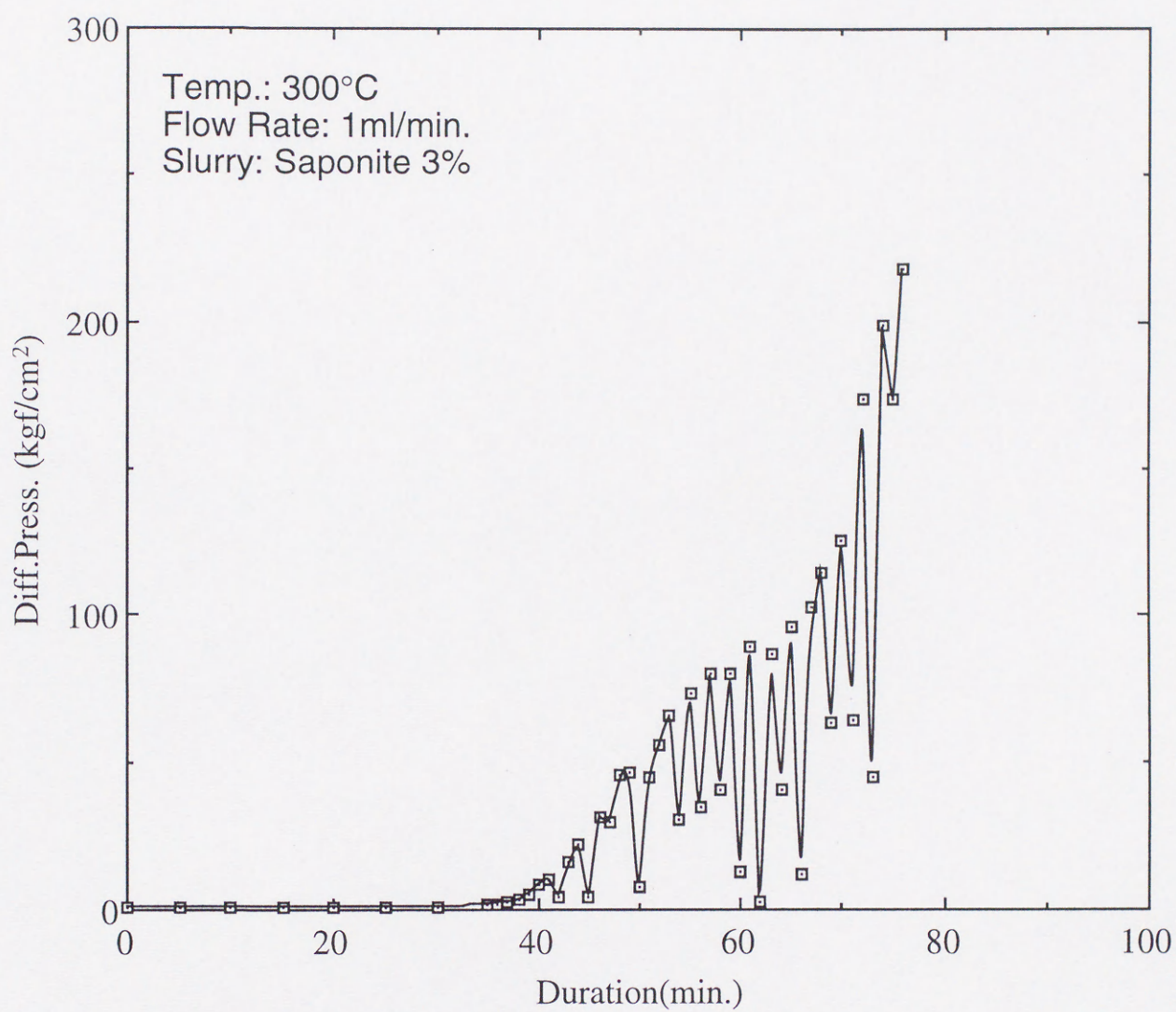


図4-22 3%サポナイト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度300°C, 流量1ml/min.)

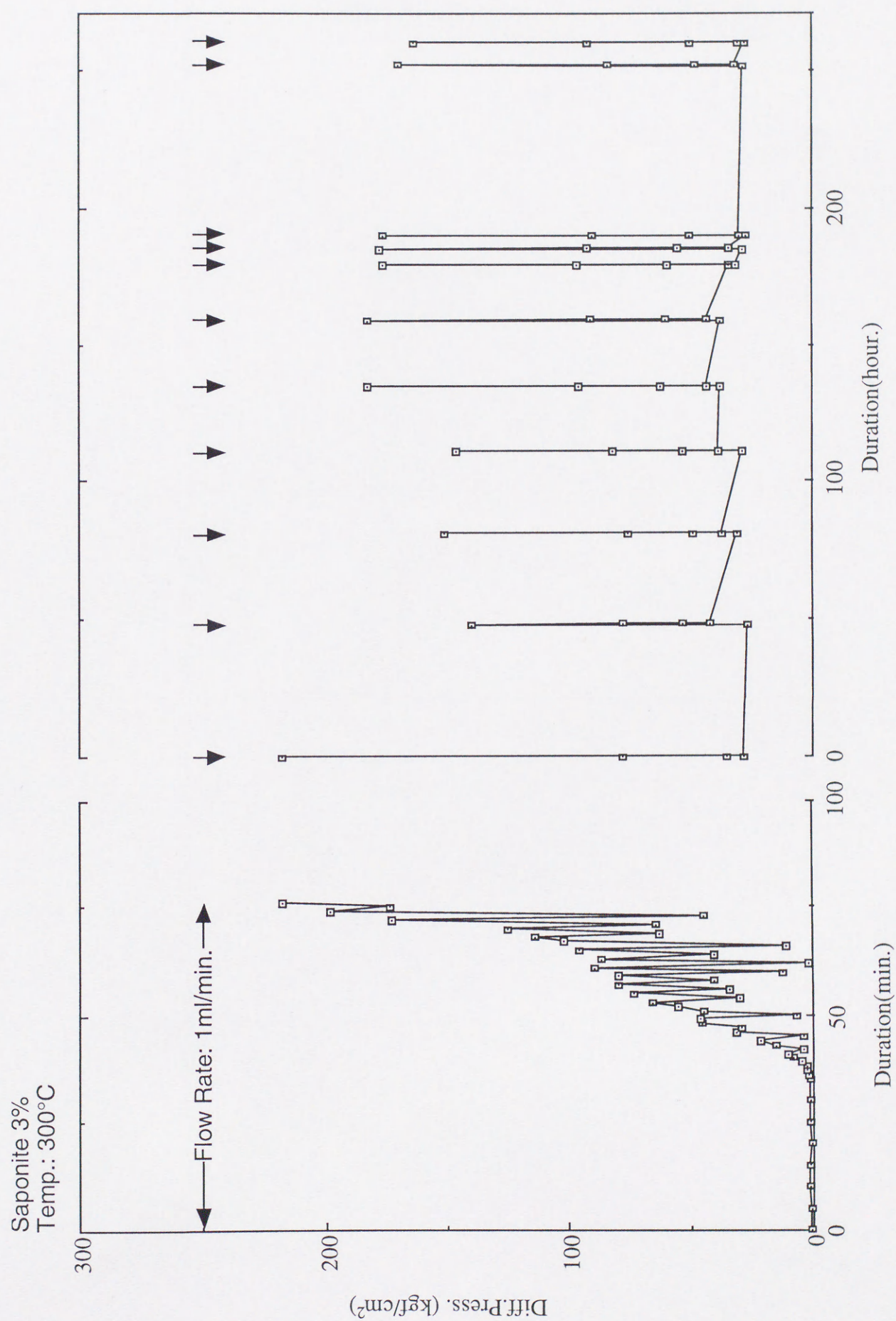


図4-23 3%サボナイト原料スラリーによる閉塞維持時間

4-4-3. モンモリロナイトによる閉塞実験

図4-24に3%モンモリロナイト原料スラリー，流速1ml/min，反応温度250℃において閉塞が生じた場合における差圧変化を示す．原料スラリー圧入開始後約80分から差圧が生じはじめ，圧力の上下動を繰り返しながら150分程度で280kgf/cm²の差圧が生じ，閉塞が完了したと考えられる．サポナイトの場合と同様に，ヘクトライト原料スラリーの場合と比較して差圧上昇時の圧力上下動が激しいことがわかった．

図4-25に反応温度を上昇させ，3%サポナイト原料スラリー，流速1ml/min，反応温度250℃において閉塞が生じた場合における差圧変化を示す．原料スラリー圧入開始後50分から差圧が生じはじめ，250℃の場合と同様に差圧の上下動を繰り返しながら90分後には220kgf/cm²の差圧が生じ閉塞が完了した．

図4-26に図4-24の実験後に差圧保持時間を測定した結果を示す．これによると，閉塞後30分では閉塞時の差圧を維持しているが，24時間経過後には100kgf/cm²まで差圧が減少する．その後は差圧破減少を続け120時間後にはまで差圧が維持できなくなり，閉塞状態ではなくなったと考えられる．

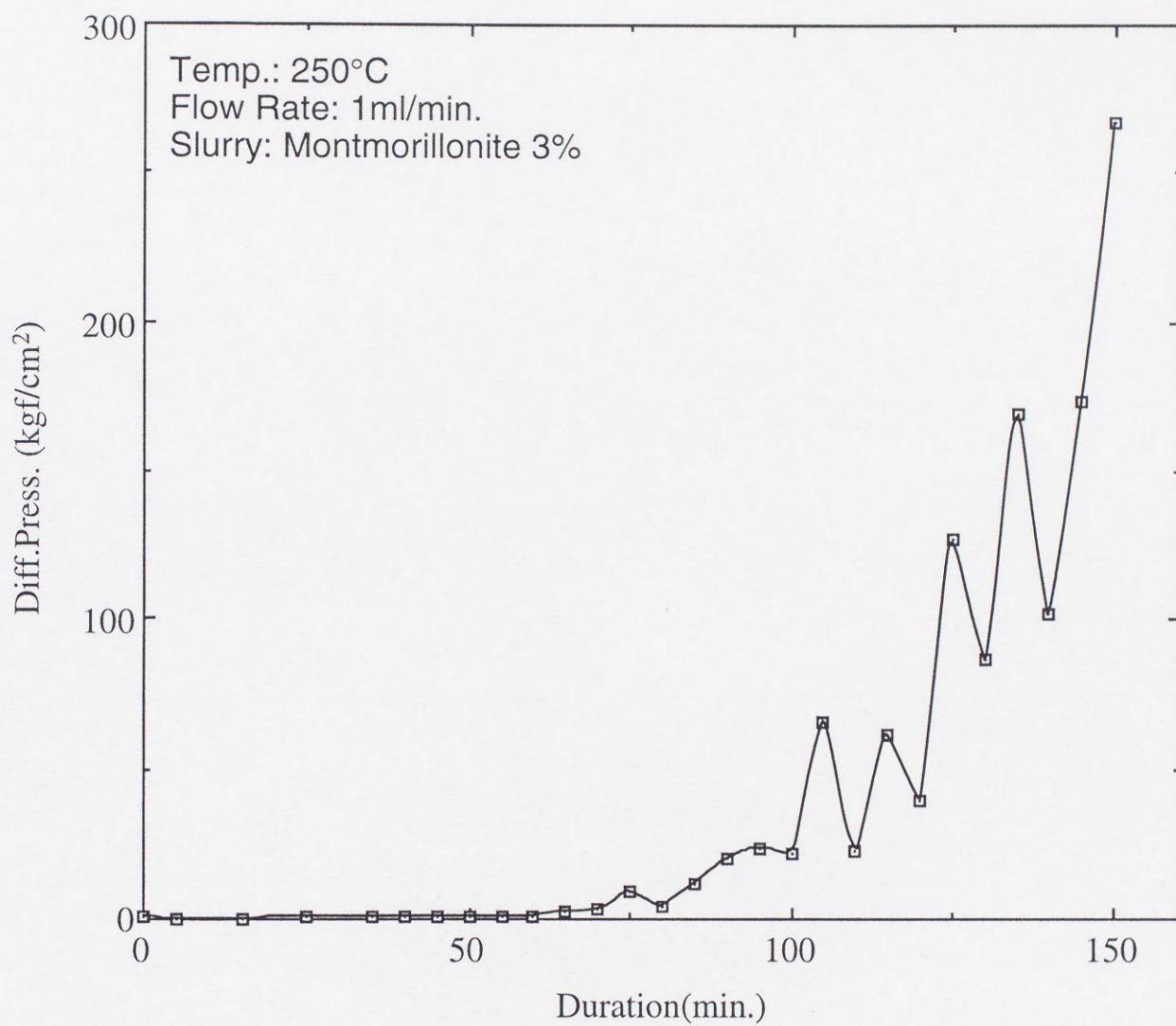


図4-24 3%モンモリロナイト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度250°C, 流量1ml/min.)

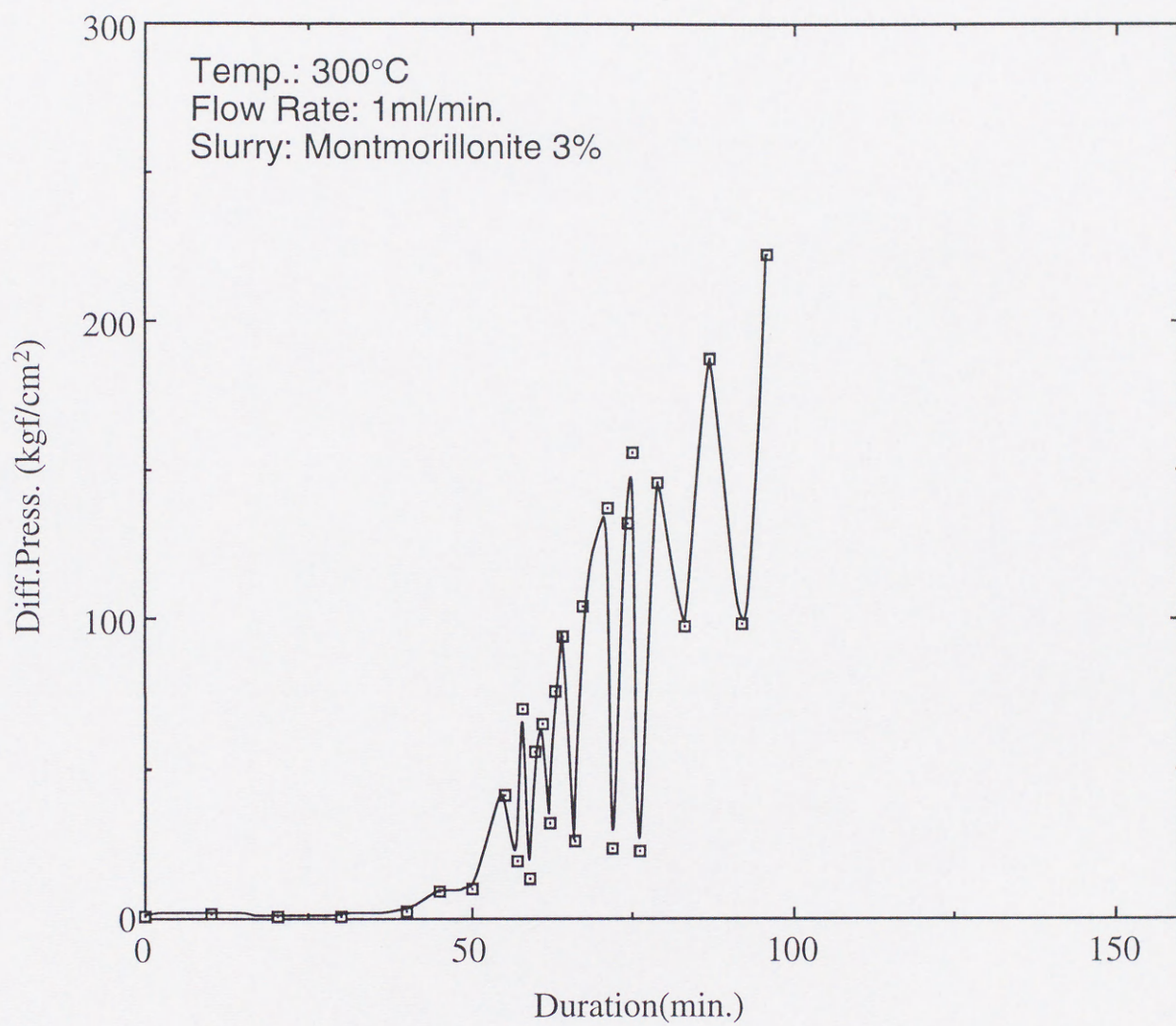


図4-25 3%モンモリロナイト原料スラリーによる閉塞実験結果
(反応温度300°C, 流量1ml/min.)

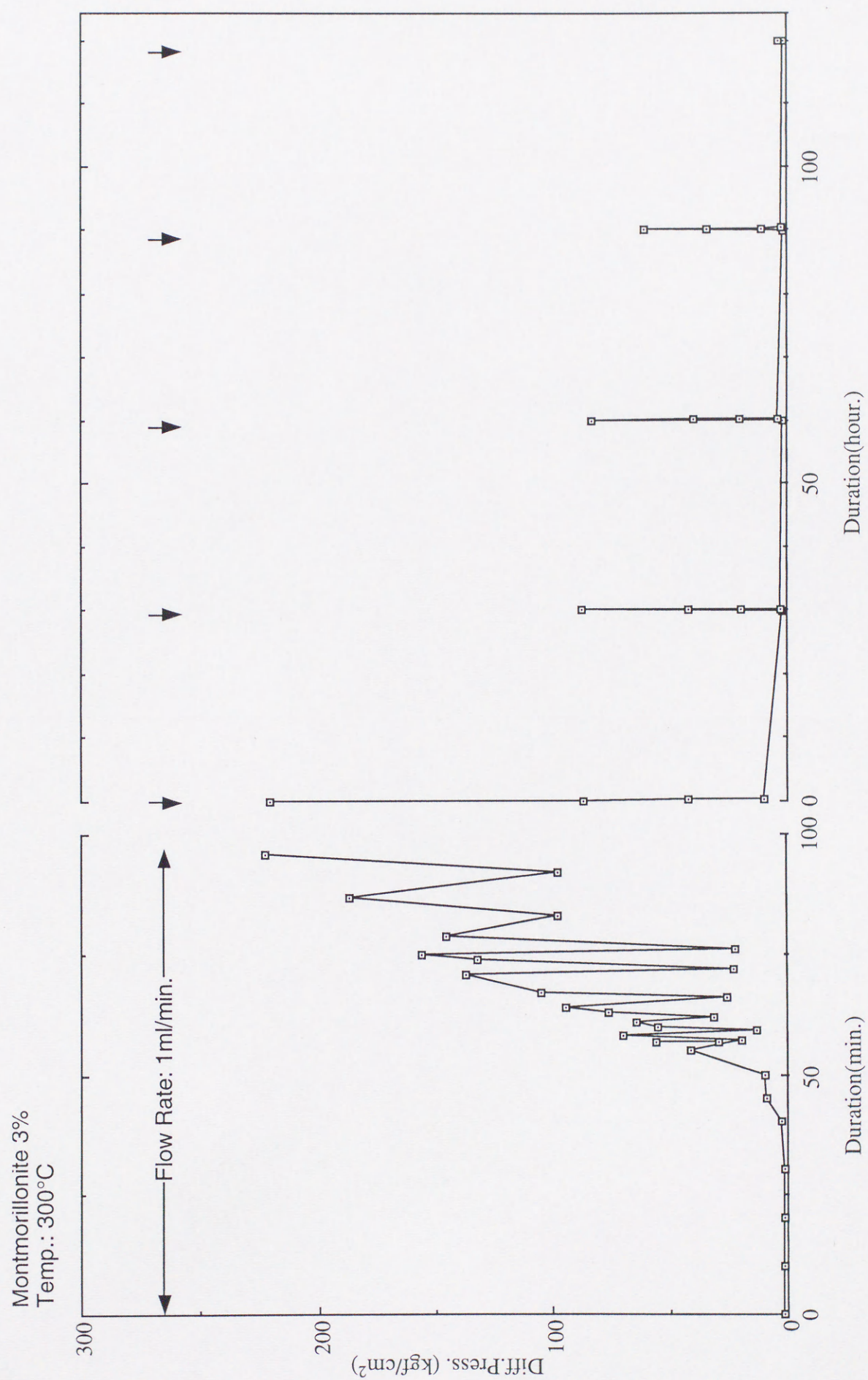


図4-26 3%モンモリロナイト原料スラリーによる閉塞維持時間

4-4-4. トスダイトによる閉塞実験

図4-27に 0.05mol/dm^3 -NaOH溶液に分散したトスダイト4%スラリー，流速 1ml/min ，反応温度 250°C における差圧変化を示す．原料スラリー圧入開始後約60分および80分に差圧が生じるが，それ以上の差圧の上昇は観察されなかった．図4-28に 0.05mol/dm^3 -NaOH溶液に分散したトスダイト4%スラリー，流速 1ml/min ，反応温度 300°C における差圧変化を示す．原料スラリー圧入開始後50分から差圧が生じはじめ，サポナイト，モンモリロナイトの場合と同様に差圧の上下動を繰り返しながら85分後には 300kgf/cm^2 の差圧が生じ閉塞が完了した．

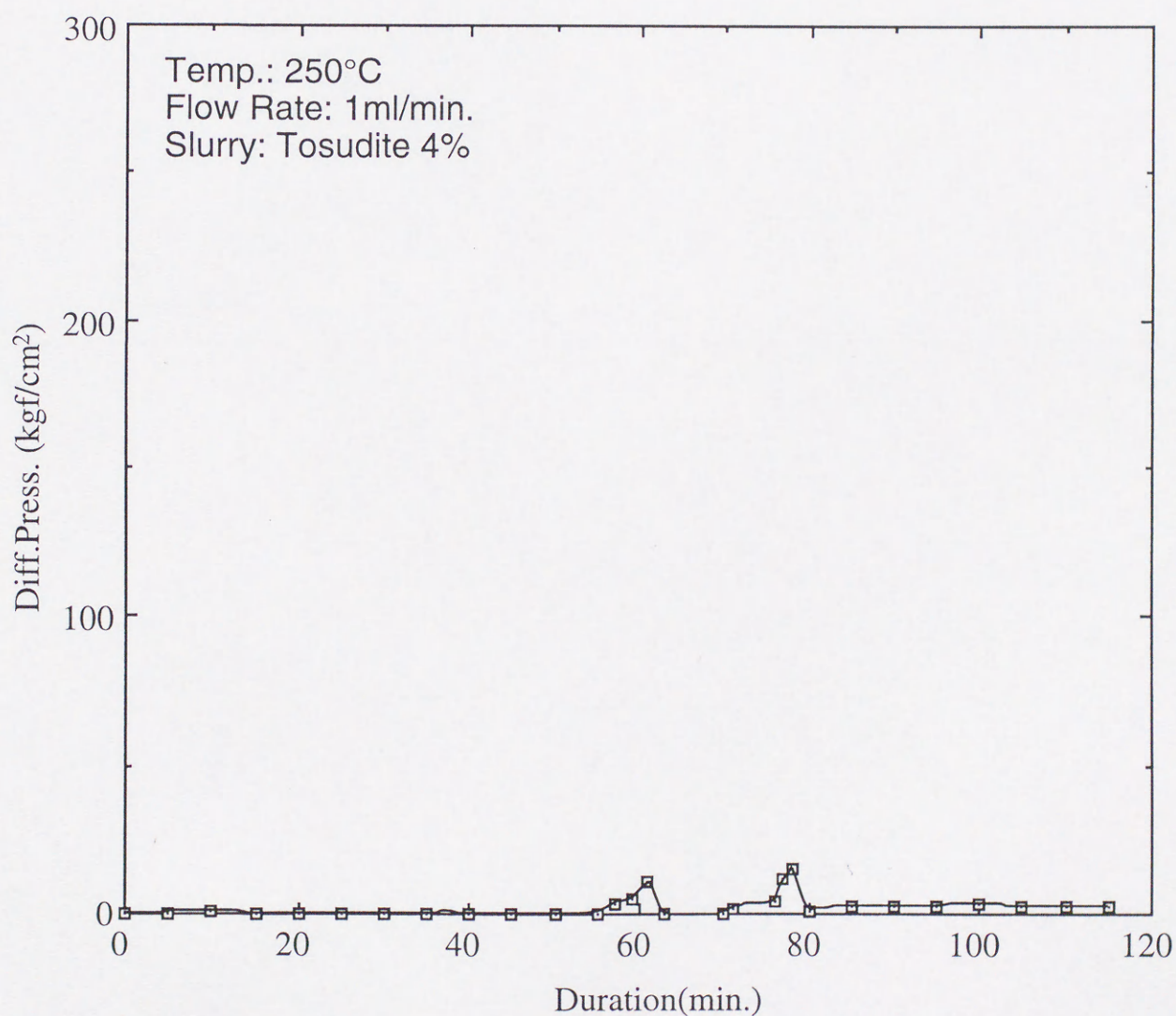


図4-27 4%トスダイトスラリーによる閉塞実験結果
(反応温度 250°C ，流量 1ml/min .)

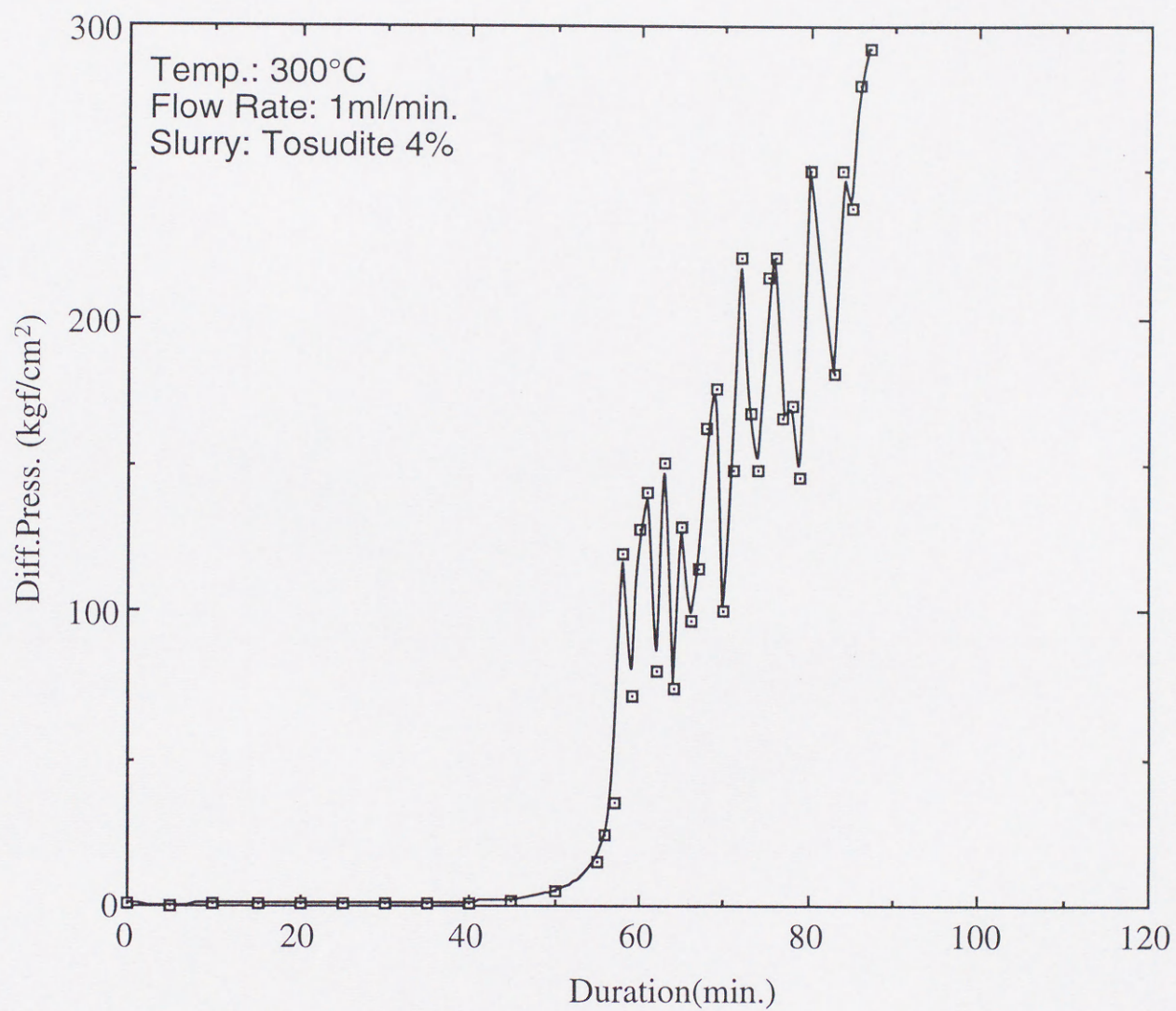


図4-28 4%トスダイトスラリーによる閉塞実験結果
(反応温度300°C, 流量1ml/min.)

4-5. 考察

ヘクトライト，サポナイト，モンモリロナイト原料スラリーを使用した場合およびNaOH溶液に分散したトスダイトスラリーを使用した閉塞実験の一覧を表4-2に示す。ヘクトライト原料スラリーの場合には，反応温度200℃以上で閉塞が生じ，温度上昇とともに閉塞に要する時間が短くなる。また，サポナイトおよびモンモリロナイト原料スラリーの場合には250℃以上において閉塞が生じる。トスダイトスラリーの場合には，300℃でのみ閉塞が生じた。これらの結果は，3章で予想された結果とは異なり，3章で測定された粘性が最大を示す温度よりも高い温度領域で閉塞が起こる。これは生成粘土が水によく分散したゾル状態では粘性は高いものの閉塞は起こらず，粘土粒子が十分に成長してゲル状粘土と水に分離した状態にならないと閉塞が起こらないためではないかと考えられる。また図4-13および図4-14で示されるような，閉塞が起こる実験条件にあり差圧の上昇も観察されるが，一定の差圧になると流動状態にもどり結果として閉塞が生じない現象については，生成・ゲル化した粘土がいったんは流路を閉塞させるものの，粒子間隙の状態により原料スラリーの圧入圧力によって再び流路ができるためと考えられる。ゲルの移動による差圧減少だとすれば，ヒーター下部の広範囲にわたって生成粘土が存在するはずであるが，実験終了後における観察では生成量の多い部分はヒータとヒータ下部近傍のみであった。このことから，生成ヘクトライトの花崗岩粒子間隙への充填に

表4-2 各種粘土鉱物における閉塞状況の一覧

Slurry Clay mineral	Slurry concentration (wt%)	Temperature (°C)			
		150	200	250	250
Hectorite	4	n.b.	220min.*	100min.	30min.
Saponite	3	----	n.b.	100min.*	80min.
Montmorillonite	3	----	n.b.	150min.*	100min.
Tosudite	4	----	n.b.	n.b.	90min.

Flow rate: 1ml/min. n.b.: not blockaged (pattern 1)
 * : partly blockaged (pattern2 or 3)
 ---- : no experiment

よる流路の閉塞と、流路が再びできることによる再流動であると考えられる。これは、流路の状態が閉塞に関して大きく関与していることを示していると考えられる。また、閉塞に要する時間について2章の結果と比較すると、粘土の生成速度が遅い粘土ほど、閉塞温度が高くまた閉塞に要する時間も長くなった。閉塞時に観察される差圧の増減であるが、ヘクトライト原料スラリーを使用し低温で閉塞を起こす場合には、閉塞途中の差圧変動は少ないが、モンモリロナイト、サポナイト、トスダイトの場合はヘクトライトと比較して差圧の変動が大きい。ヘクトライトの場合にも、閉塞しにくい条件での実験時には、サポナイトなどの場合と同じく差圧の変動が観察される。これらの結果も、流路の閉塞と流動を繰り返しながら最終的な閉塞に至ることを示しており、粘土原料スラリーがゾル状態からゲル状態に移ることによって閉塞が起こっていることを示すと考えられ、先に述べた結果とも一致している。以上の結果をまとめるならば、粘土鉱物の生成とそれに伴うゲル化によって流路の閉塞が生じ、いったん流路が十分に閉塞すれば、後は加速度的に閉塞が進むが、この過程で流路が生じるような場合では、閉塞しないか、する場合でも通常の場合より閉塞に要する時間が長くなる。

図4-15によると、閉塞後も流体の移動は生じていると考えられる。すなわち、本章における閉塞状態は流量の極端に下がった状態であると考えられる。閉塞後も高圧力がかかった状態を維持すれば、閉塞部の粘土がより圧密によって強固なものになり、差圧が下がりにくいことから想像できる。これは、閉塞状態をより長時間維持するための方法になりうる。また図4-16によると、フラッシュ状態にあるき裂内では閉塞を起こすあるいは維持することが困難であることを示している。この閉塞部分の崩壊は粘土層間の水分子が蒸気になることによって粘土ゲルが沸騰を起こし、流路から閉塞していたゲルが流れ出すためと考えられる。これを応用するならば、いったん閉塞したき裂付近の圧力を下げることにより人為的に再び流動状態にすることが可能であると考えられる。本章の実験装置では確認できなかったが、フラッシュ後に再び圧力をかけて水熱条件下にすることにより再閉塞を起こさせることも可能ではないかと考えられる。また、閉塞状態においても多少の流動は生じていると考えられることから、粘土鉱物を分解させるような薬液を注入することによっても、流動状態に戻すことが可能であると考えられる。

表4-3に閉塞後の閉塞保持時間の一覧を示したが、3%ヘクトライト原料スラリーの場合には250℃において約1週間しか閉塞状態が維持できない。しかし、濃度の高い6%スラリーの場合では閉塞状態が1ヶ月以上持続した。また、3%モンモリロナイト原料スラ

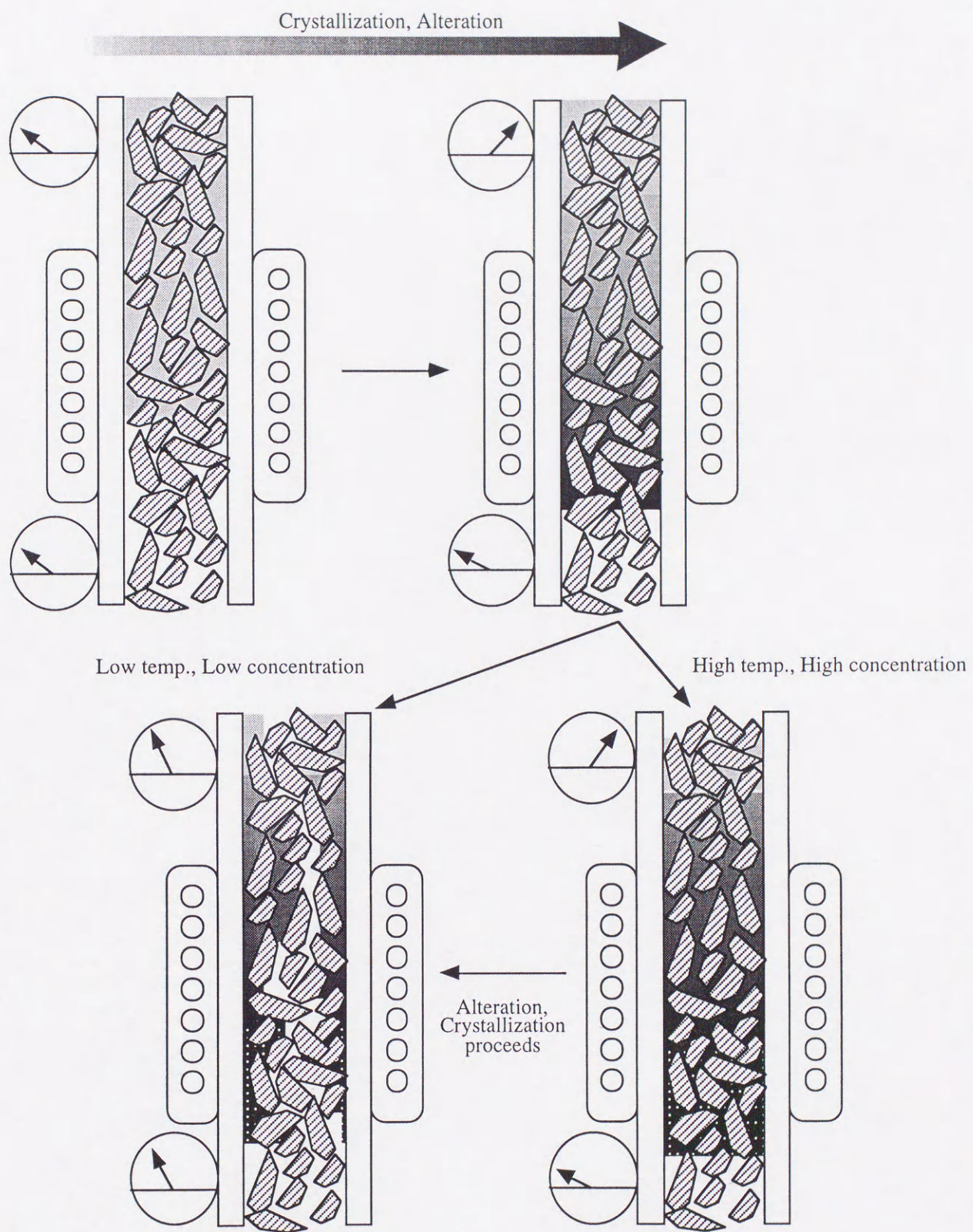


図4-29 閉塞モデル

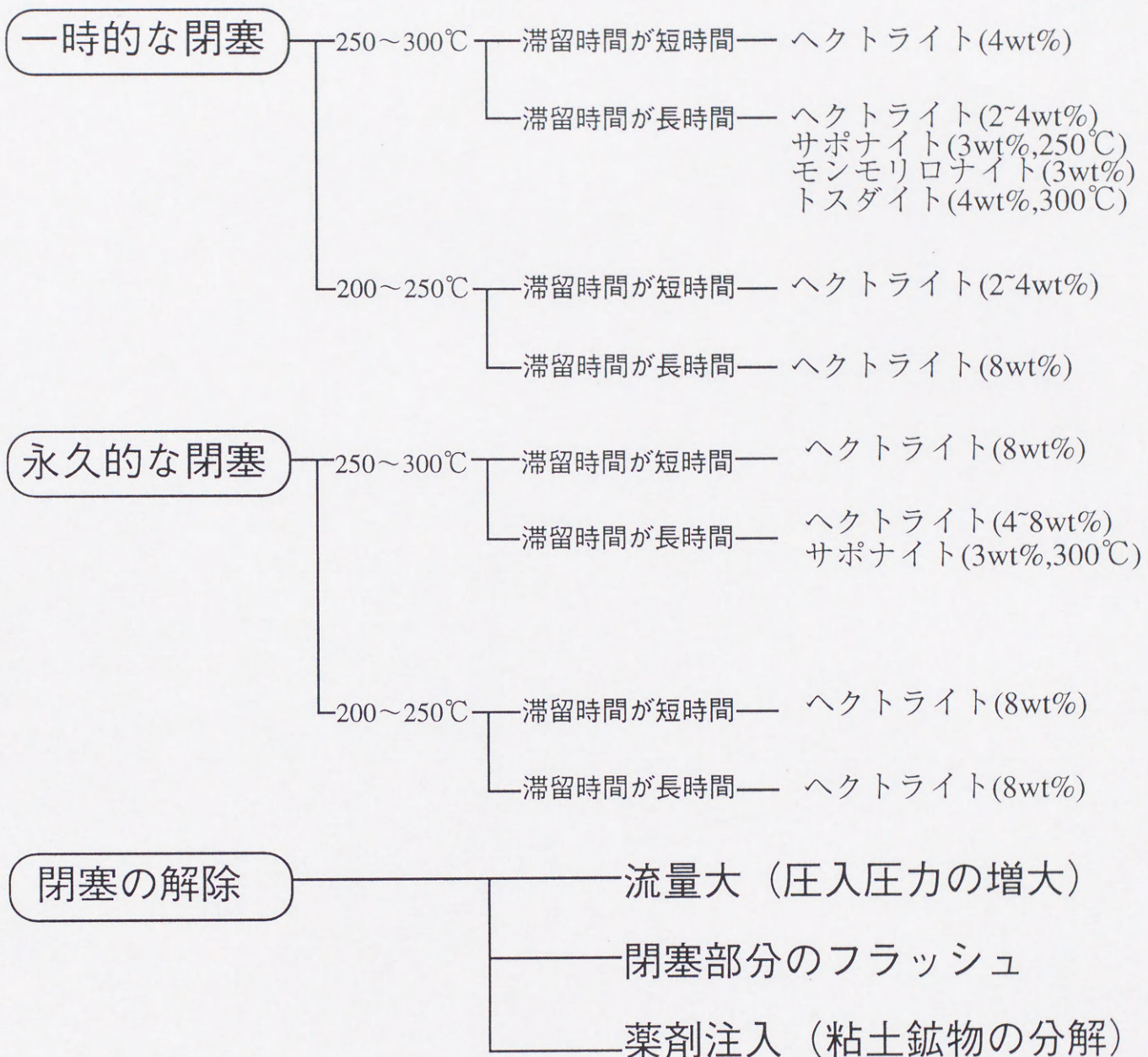


図4-30 粘土鉱物による高温地下き裂閉塞制御

リーの場合には300℃において約1週間しか閉塞状態が持続しないが、3%サポナイト原料スラリーの場合には10日以上閉塞状態を維持できることが判った。これは、粘土の種類によって閉塞温度や時間を制御できることを示唆している。

以上の結果を実際のフィールドに適用するための提案を図4-30に示す。しかし、問題点も考えらる。たとえば、実際のフィールドにおいては貯留層内の流体には多様な成分が含まれている。火山性の地熱地帯などでは地熱流体中にマグマ起源の Cl^- や SO_4^{2-} などが含まれており、酸性流体となっていることが多い（たとえば松葉，吉川，1954；小沢，1965）。粘土鉱物の合成や変質は酸性溶液中では生じないので、このような場合には、閉塞部分をアルカリ性の流体に置換する等の措置が必要であろう。この際には粘土原料スラリーを圧入する際に、アルカリ性流体を圧入することになるが、アルカリ性の流体は貯留層を構成する岩石鉱物と反応し、目的としない場所において、岩石鉱物の溶解によるき裂の拡大や、溶解した鉱物の沈積による閉塞が起こる可能性があり、この反応は時間依存性、つまり反応速度を十分把握することが必要となる。加えて、閉塞部分が各種イオンを含んだ流体にさらされるならば、2章でも述べたように粘土鉱物の変質が起こる可能性があり、また、酸性流体にさらされるならば、粘土鉱物の分解が生じる可能性があるが、これら合成粘土の安定性などについては現在のところ研究が不足している。

また、閉塞き裂の再流動化に関しては、粘土原料スラリーの濃度や粘土鉱物の種類によって、閉塞-再流動の時間が決定される可能性が示されたといえ、流路状態によるところが大きいと考えられる。強制的に流動状態に戻すには現在のところ閉塞部分をフラッシュするか、粘土鉱物を分解する薬液の注入が考えられる。しかし、実験室内では簡単にフラッシュすることができるが、実際のフィールドにおいて、これが可能かどうか貯留層の状況との関係で検討しなければならない。

以上のように、き裂閉塞制御技術の実施にはまだ研究すべき点が多く残されているが、粘土の合成・分解反応を利用することにより従来は全く見通しのなかったこの技術に対して、実用可能技術の可能性を提示でき、さらに応用展開することによりHWR・HDR発電の実現をはかることができると考えられる。

4-6. 結言

本章では高温地下き裂を模擬できる装置を用い、各種粘土鉱物による閉塞実験をおこなった。その結果、ヘクトライトを用いた場合には200℃以上、サポナイトおよびモンモリロナイトを用いた場合には250℃以上、トスダイトを用いた場合には300℃以上の温度領域において閉塞が可能であったことを示した。また、これらの閉塞については粘土鉱物の種類や濃度、原料スラリーを高温地下き裂内に圧入する際の流速によって閉塞挙動をコントロールできることが示唆された。

閉塞の維持時間については、ヘクトライト原料スラリーを用いた結果では250℃において1ヶ月以上、モンモリロナイト原料スラリーを用いた結果では10日以上の間閉塞状態を維持できる結果が得られた。また、この閉塞状態の維持は原料スラリー濃度によってコントロールでき、また閉塞後の閉塞部付近の圧力状態によってもコントロールできることが示唆された。

高温地下き裂内の状態によっては閉塞が生じないあるいは維持できない場合もあることがわかった。主にき裂内でフラッシュが起こった場合と、流路の状態によるものであったが、特に前者の場合には閉塞部分近傍の圧力を下げることにより、閉塞部分の再流動をおこすことが可能であることを示唆している。

第5章 結論

本研究では、スメクタイト類粘土鉱物の合成実験、トスダイトのアルカリ水熱条件下における変質実験、水熱条件下における粘性測定装置の試作および粘性測定、流通式オートクレーブを利用した高温地下き裂閉塞模擬実験をおこなった。この結果をもとに、水熱条件下におかれた高温地下き裂閉塞に関して、粘土鉱物の原料スラリーをき裂内に注入し、き裂内における粘土鉱物の合成および変質を利用することによる閉塞制御の可能性を検討した、

第2章では、閉塞に用いる粘土鉱物選定のため、スメクタイト類粘土であるヘクトライト、サポナイト、モンモリロナイトの合成と天然産出粘土であるトスダイトの変質実験をおこなった結果、以下の知見を得た。

1. スメクタイト類の合成実験について、合成時間が2時間の場合では、ヘクトライトについては反応温度150℃以上、サポナイトおよびモンモリロナイトについては反応温度200℃以上で合成が可能であることを確認した。また、ヘクトライトは他の2鉱物と比較して、生成速度が速いことをXRD観察結果およびMBC測定結果から確認した。

2. トスダイトの変質実験について、トスダイトはアルカリ水熱条件下において膨潤性トスダイトの状態を経て沸石類へと変質する。これは反応温度、アルカリ濃度によって変質温度が変化した。また、膨潤性トスダイトが生成する条件は0.05mol/dm³-NaOH水溶液を用い、反応温度200℃の反応時間2時間の場合であった。

3. 以上の結果から、閉塞に使用する粘土に関して、ヘクトライト原料スラリーを用いる場合には150℃以上、サポナイト、モンモリロナイトに関しては200℃以上で閉塞に有望であるという結論を得た。また、トスダイトに関しては、0.05mol/dm³-NaOH水溶液に分散させた状態で200℃付近での閉塞が有望であるという結論を得た。

第3章では水熱条件下における粘性測定装置を新たに試作し、常温および水熱条件下における各種溶液の粘性測定をおこなった結果、以下の知見を得た。

1. 粘性測定装置を試作し常温において各種テストを行った結果、粘性が既知の溶液を測定し、本装置における測定結果と対応させることによって、未知溶液の粘性追跡が可能であることを確認した。また、粘度測定の限界値は5cP程度であり、それ以下では粘度

測定ができないが粘性挙動の追跡は可能であることを確認した。

2. 地熱井ボーリング用泥水を250℃まで昇温させた場合には、220℃付近までは良好な流体特を示すが、220℃において泥水の変質による急激な見かけ上の粘性低下が生じることがわかった。

3. ヘクトライト原料スラリーを250℃まで昇温させた場合の粘性挙動については、2章において判明したヘクトライトの生成温度と対応して粘度が高くなり、180℃以上では逆に粘度が低下した。これは、十分に生成したヘクトライトがゲル状態になり2相分離をおこしたため見かけの粘度が減少したためである。

4. トスダイトスラリーを250℃まで昇温させた場合の粘性挙動については、200℃付近で粘度の最大値を示した。これは2章におけるヘクトライト変質実験の結果と一致する。

5. 以上の結果をまとめると、ヘクトライトスラリーについては150℃以上の温度領域での閉塞が有望であるという結論を得た。これは粘土の生成温度と対応していたため、サポナイト、モンモリロナイトについては200℃以上での閉塞が可能ではないかという推論を得た。また、トスダイトについても同様の理由から、200℃付近における閉塞が有望であるという結論を得た。

第4章では、第2章および第3章の結果をもとにして、実験室内に高温地下き裂を再現できる装置をもちい、粘土鉱物の合成・変質による高温地下き裂閉塞の模擬実験をおこなった結果、以下の知見を得た。

1. ヘクトライト原料スラリーを用いた結果、200℃以上の温度領域で閉塞が可能であることを確認した。また、閉塞維持時間については250℃において1ヶ月以上の間閉塞を維持できることを確認した。閉塞挙動は、原料スラリーの濃度、流量、閉塞後の圧力状態によって変化することを確認した。

2. サポナイト原料スラリーを用いた結果、250℃以上の温度領域で閉塞が可能であることを確認した。また、閉塞維持時間については300℃において10日以上の間閉塞を維持できることを確認した。

3. モンモリロナイト原料スラリーを用いた結果、250℃以上の温度領域で閉塞が可能であることを確認した。また、閉塞維持時間については300℃において7日以下であった。

4. トスダイトスラリーを用いた結果、300℃において閉塞が可能であることを確認した。

5. 以上の結果をまとめると、粘土鉱物による閉塞は可能であることが示唆された。また、閉塞制御に関しては、原料スラリーの濃度、流量、閉塞部の圧力状態を変化させることによって流路の閉塞および再流動化が可能であることが示唆された。

引用および参考文献

- 阿部博之 (1991) 能動的地熱抽出システムの開発, エネルギー・資源, 12, 285-289.
- Annual Energy Reviews (1995) 日本エネルギー学会, 587-588.
- API Specification for Oil-well Cements and Cement Additives (1979) API Spec10A Twentieth Edition, 72 pp.
- API Recommended Practice for Testing Oil-well Cements and Cement Additives (1979) API RP10B Twentie-First Edition, 58 pp.
- B. S. Neumann (1965) 4. Behaviour of Synthetic Clay in Pigment Dispersions, Rheologica Acta, 4, 250-294.
- G. W. Brindley (1961) The X-ray identification and crystal structure of clay minerals, Mineralogical Society of London, 242-296.
- C. H. Lim and M. L. Jackson (1986) Expandable Phyllosilicate Reactions with Lithium Heating, Clays and Clay Minerals, 34, 346-352.
- D. M. Moore and J. Hower (1986) Ordered Interstratification of Dehydrated and Hydrated Na-Smectite, Clays and Clay Minerals, 34, 379-384.
- J. M. Filio, K. Sugiyama, E. Kasai and F. Saito (1993) J. Chem. Eng. Japan, 26, 565-569.
- Genesyst International Inc. (1990) The Gravity Pressure Vessel, 74pp.
- M. A. Grant, I. G. Donaldson and P. F. Bixley (1982) Geothermal Reservoir Engineering, Academic Press.
- 林一夫・佐藤晃・伊東高敏 (1995) 水圧破碎地殻応力計測法により得られた地殻応力成分の信頼性評価, 日本機械学会論文集 (A 編), 61, 79-84.
- 東正治・池田泰介・平野伸夫 (1995) スメクタイト粘土の混合層構造, 高知大学水熱化学実験所報告, 8, 43-47.
- 東正治 (1990) 砥部陶石の Li- トスダイト, 鉱物雑, 19, 3-9.
- D. B. Honeybore (1951) Clay Mineral. Bull., 1, 150-157.
- 本郷公・松本浩二・坂口清敏 (1997) 一般地圧化におけるコアディスクキングの発生条件, 資源と素材, 113, 3, 155-161

伊東謙吾 (1994) スメクタイト層間を利用する昇華熱転写画像の安定化, スメクタイト研究会会報, 4, 14-23.

岩崎孝志・林拓道・小野寺嘉郎・鳥居一雄 (1991) 合成スメクタイト-有機複合体の熱分解挙動と多孔体の生成, 日化誌, 1131-1137.

岩崎孝志・鳥居一雄 (1988) ヘクトライト無機層間化合物の特性, 岩鉱, 83, 160-169.

JBAS-107-91 (1977) 日本ベントナイト工業会標準試験法, 1-5.

化学便覧 (1984) 基礎編第3版, II-42, 日本化学会, 781pp.

勝本憲夫・白水晴雄 (1973) 島根県鰐淵鉱山の石膏鉱床に伴う緑泥石鉱物, 九大理研報, 11, 231-241.

S. Kimura, N. Tsuchiya and K. Nakatsuka (1995) A System for Flow through experimental studies under high pressure and hydrothermal conditions, Water-Rock Interaction-8 Proc., 87-90

北野晃一・堀義直 (1995) 文部省科学研究費補助金重点領域研究「フラクタルと抽熱」ニュースレター, 1-3.

小林秀男 (1989) 高温岩体地熱エネルギーの技術開発, エネルギー・資源, 10, 315-321.

古賀慎 (1993) 合成スメクタイトの超深度陸上學術ボーリングへの応用, 粘土科学, 33, 3-12.

小島隆・野村剛・松木浩二 (1994) 模擬地熱環境における花崗岩の透水性に関する基礎的研究, 日本地熱学会誌, 20, 25-39.

近藤三二 (1993) ブラックボックスの中身-スメクタイト懸濁液, スメクタイト研究会会報, 3, 46-55.

近藤三二 (1981) ベントナイト関連製品の物性と応用, 粘土科学, 21, 1-13.

近藤三二 (1993) スメクタイトにおける畏敬-包接化合物, スメクタイト研究会会報, 3, 50-52.

高温岩体発電システム技術開発-平成7年度研究結果の概要-(1995) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 81pp.

1996) 高温岩体発電システム技術開発-平成8年度研究結果の概要-(1996) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 67pp.

L. Mercier and C. Detellier (1994) Intercalation of Tetraalkylammonium Cations into Smectites and Its Application to International Surface Area Measurements, Clays and Clay Minerals, 42, 71-76.

- 松葉谷治 (1991) 熱水の地球化学, 139pp.
- 森康夫・陶山淳治 (1980) 地熱エネルギー読本, 232pp.
- 野呂春文 (1981) 粘土試料の湿度管理, 粘土鉱物総研シンポジウム講演要旨集, 19.
- 岡範彦・小林晟 (1995) 山川発電所の建設, 地熱エネルギー, 20, 42-48.
- 沖野文吉 (1978) 油井掘削法 - セメンチング, 石油公団編, 54pp
- 沖野文吉 (1981) ボーリング用泥水, 技報堂出版, 389pp.
- T. Okubo (1990) Extraordinary Properties of Synthetic and Biological Polyelectrolytes in Deionized Solution 2. Expansion of Carboxylic Acid Type Gels, J. Phys. Chem., 94, 3210-3214.
- T. Okubo (1988) Steady Flow Viscosity and Rigidity of Colloidal Spheres in Deionized Suspensions, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 92, 504-511.
- 小沢竹次郎 (1965) 火山ガス, 火山, 2, 10-13
- 齋藤文良 (1996) 粉碎操作に基づくメカノケミカル操作, セラミックス, 31, 39-42.
- 斉藤清次 (1995) ケーシングセメンチングにおける間隙処理の新工法, 日本地熱学会誌, 17, 33-42.
- 佐藤努 (1994) 緩衝材候補材料としてのベントナイトの多様性と変化性, 日原子力会誌, 36, 405-412.
- 佐藤栄一・永井保弘 (1995) 澄川地熱発電所の建設, 地熱エネルギー, 21, 43-50.
- 島田俊介・兼松陽 (1977) 最新の地盤注入工法, 252pp.
- 新エネルギー財団地熱本部 (1995) 地熱井掘削における泥水の使用法 (1), 地熱エネルギー, 20, 51-65.
- 新エネルギー財団地熱本部 (1995) 地熱井掘削における泥水の使用法 (2), 地熱エネルギー, 20, 51-65.
- 新エネルギー財団地熱本部 (1996) 地熱井掘削における泥水の使用法 (3), 地熱エネルギー, 21, 71-81.
- 白水晴雄 (1983) 粘土鉱物学, 185pp.
- K. Sugiyama, J. M. Filio, F. Saito and Y. Waseda (1994) Mineralogical J., 17, 28-41.
- H. Takahashi, T. Shoji, K. Nakatuka and H. Abe (1987) 日本機械学会東北支部創立 90 周年事業記念討論会資料集, 25-30.

H. Takahashi and K. Watanabe (1996) Developments of New Technology in Rock Mechanics, J. Soc. Mat. Sci. Japan., 45, 705-710.

富田克利・河野元治・山根久典 (1994) 火山ガラスからのスメクタイトの合成, スメクタイト研究会会報, 4, 24-37.

K. Torii, T. Iwasaki, Y. Onodera and K. Hatakeda (1990) Mesoporus Materials Produced from Hydrothermally Synthesized Hectorites, Chemistry of Microporous Crystals, 115-130.

K. Torii and T. Iwasaki (1987) Synthesis of Hectorite, Clay Science, 6, 1-16.

鳥居一雄・岩崎孝志・小野寺嘉郎・島田昌彦 (1989) 水熱合成ヘクトライト無機層間化合物の熱分析, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 161-165.

鳥居一雄 (1989) スメクタイトの合成, ニューセラミックス, 7, 1-6.

鳥居一雄 (1985) 3-八面体型スメクタイトの工業的合成法の検討, 粘土科学, 25, 71-78.

鳥居一雄 (1993) 天然スメクタイトから合成スメクタイトへの道, ニューセラミックス, 1, 1-5.

鳥居一雄・岩崎孝志・小野寺嘉郎・島田昌彦 (1989) 水熱合成ヘクトライト無機層間化合物の細孔特性, 日化誌, 3, 345-351.

卯城佐登志・重益幹男・兵藤正美・大里和己・瀬尾邦夫・佐伯和宏・並木武 (1997) キャピラリーチューブを用いた薬注設備によるスケール抑制技術, 日本地熱学会平成9年学術講演会講演要旨集, A22.

V. Trunz (1976) The Influence of Crystallite Size on the Apparent Basal Spacing of Kaolinite, Clays and Clay Minerals, 24, 84-87.

W. T. Granquist and S. S. Pollack A Study of the Synthesis of Hectorite, 8th. National Conference on Clays and Clay Minerals, 135-136.

王毅・山崎仲道・中塚勝人・高橋秀明・土屋範芳 (1996) 高温岩石/熱水相互作用シミュレータの開発, 日本地熱学会誌, 18, 17-25.

王毅・山崎仲道・土屋範芳・中塚勝人・西内盛二 (1996) 温度勾配のある流動式反応管を用いた花崗岩質岩の熱水溶解, 日本地熱学会誌, 18, 253-262.

K. Watanabe, K. Tanifuji, H. Takahashi, Y. Wang, N. Yamasaki and K. Nakatsuka (1995) Chemical Water/Rock Interaction under Reservoir Condition, Proceedings Twentieth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford Univ., California, 20, 159-165

W. F. Jaynes, S. J. Traina and J. M. Bigam (1992) Preparation and Characterization of Reduced-Charge Hectorites, Clays and Clay Minerals, 40, 397-404.

H. Yamada, H. Nakazawa and H. Hashizume (1994) Hydration Behavior of Na-Smectite Crystals Synthesized at High Pressure and High Temperature, *Clays and Clay Minerals*, 42, 77-80.

山口喜由・大野剛正・加藤恵悦・鈴木正吾・村上政美 (1993) 高温貯留層用ゲル化剤の開発, *研究報告*, 9, 99-111.

吉川恭三 (1954) 伊東温泉の含塩量と過剰揚水について, *地球物理*, 9, 13-18.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始親切丁寧なご指導とご助言をいただいた東北大学工学部地球工学科 中塚勝人教授に深く感謝いたします。

本論文を作成するにあたり、有益なご教示と丁寧な審査を賜った東北大学工学部地球工学科 松本浩二教授、東北大学流体科学研究所 林一夫教授、東北大学工学部附属破壊力学応用研究施設 橋田俊之助教授に深く感謝いたします。

東北大学工学部地球工学科 土屋範芳助教授には終始ご指導をいただきました。深く感謝いたします。

東北大学工学部地球工学科 小田幸人助手には多くのご助言をいただきました。深く感謝いたします。

東北大学工学部地球工学科 日野功技官には、薄片製作ほか多くのご教示をいただきました。深く感謝いたします。

本研究の遂行に関し、高知大学理学部地質学教室 東正治教授には実験用粘土鉱物の提供ならびに鉱物合成、同定方法など、有益な御助言をいただきました。また、高知大学理学部付属水熱化学実験所 山崎仲道教授、ならびに柳沢和道助教授には実験装置の製作ならびに実験方法などに関する有益な御助言をいただきました。

技研エンジニアリング株式会社 鈴木氏には実験装置の製作にご尽力いただきました。また、コープケミカル株式会社には実験用粘土原料の提供をいただきました。ここに記すとともに深く感謝いたします。

最後に日常の研究生活において、様々なご協力やご助言をいただいた、加藤尚美女史、博士課程 岸本章氏、小島淳氏、修士課程、松下直也氏、林義貴氏ならびに中塚研究室学生諸氏の皆様に深く感謝いたします。



